

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RONEI CARDOSO DE OLIVEIRA

ANISOTROPIA E DISTRIBUIÇÃO DE MOMENTOS MAGNÉTICOS EM FILMES
FINOS EPITAXIAIS DE $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$

CURITIBA

2016

RONEI CARDOSO DE OLIVEIRA

ANISOTROPIA E DISTRIBUIÇÃO DE MOMENTOS MAGNÉTICOS EM FILMES
FINOS EPITAXIAIS DE $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre em
Física, no Programa de Pós-Graduação
em Física, setor de Ciências Exatas,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: José Varalda

CURITIBA

2016

O48a

Oliveira, Ronei Cardoso de
Anisotropia e distribuição de momentos magnéticos em filmes finos
epitaxiais de Fe₁₀₀-XGaX / Ronei Cardoso de Oliveira. – Curitiba, 2016.
81 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

Orientador: José Varalda .
Bibliografia: p. 72-81.

1. Anisotropia. 2. Filmes finos. 3. Ferromagnetismo. I. Universidade
Federal do Paraná. II. Varalda, José. III. Título.

CDD: 530.4175



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **RONEI CARDOSO DE OLIVEIRA**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: "*Anisotropia e distribuição de momento magnético em filmes finos epitaxiais de $Fe_{100-x}Ga_x$* ".

Curitiba, 01 de agosto de 2016.

Banca Examinadora

Assinatura

Prof. Dr. José Varalda (UFPR)



Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossaneck (UFPR)



Prof. Dr. Hugo Feitosa Jurca (UFPR)





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br


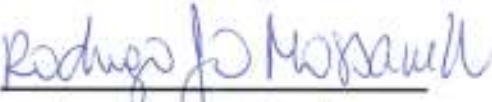

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

"Anisotropia e distribuição de momento magnético em filmes finos epitaxiais de $Fe_{100-x}Ga_x$ ".

ALUNO

RONEI CARDOSO DE OLIVEIRA

Em sessão pública iniciada às nove horas do dia 1º de agosto de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. José Varalda (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossaneck (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Hugo Feitosa Jurca (UFPR)		<u>A</u>

Dedico este trabalho à minha Mãe

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Varalda, pela orientação que se originou no começo da minha graduação e agora se estende para o meu doutorado, e pela paciência em todos esses anos;

Ao Prof. Dr. Dante Homero Mosca Junior, pelas inúmeras contribuições e sugestões para este trabalho;

Aos professores, Dr. Hugo Feitosa Jurca, Dr. Kleber Daum Machado, Dr. Miguel Abbate e Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossanek pelas contribuições e sugestões durante a pré-defesa e defesa;

Aos meus colegas do laboratório LANSEN por toda a companhia e apoio;

Aos meus pais, Hilário Francisco de Oliveira e Sueli Terezinha Cardoso de Oliveira, por todo apoio que permitiu minha dedicação à carreira acadêmica;

Às agências de fomento, Capes e CNPQ, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A anisotropia magnetocristalina e a distribuição de momentos magnéticos foram estudadas em filmes finos epitaxiais de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 15$ e 30). O crescimento das amostras, pela técnica de epitaxia por feixes moleculares, iniciou-se a partir da superfície terminada em Zn reconstruída $c(2 \times 2)$ de uma camada tampão de ZnSe (20 nm) crescida sobre substratos de GaAs(001). Os filmes foram crescidos a 180°C , 320°C e em 180°C e depois recozidos em 320°C por uma hora, resultando em amostras de FeGa orientadas na direção [001] e com estruturas cristalinas do tipo cúbica de corpo centrado distorcidas tetragonalmente ao longo do eixo c do filme com razão c/a variando entre 1,014 e 1,036. As propriedades magnéticas foram estudadas experimentalmente e teoricamente. Foram observadas dependências das anisotropias uniaxiais e dos momentos magnéticos em função da dopagem de Ga e da razão c/a . Medidas de difração de raios-X mostram que a distorção tetragonal da rede cristalina, depende da composição de Ga na liga e que o processo de recozimento relaxa a estrutura. Através da teoria de densidade do funcional foram realizados cálculos para diferentes razões c/a e composições de Ga, cujos resultados reproduzem as tendências e variações observadas experimentalmente nos momentos magnéticos e anisotropia magnetocristalina. Essencialmente, os cálculos teóricos mostram que os átomos de Fe, primeiros vizinhos dos átomos de Ga, sofrem uma forte distorção no campo local de correlação-troca que induz contribuições adicionais para a anisotropia magnetocristalina. Este comportamento observado é realçado quando a composição de Ga é alterada de 15% para 30%. Os cálculos também mostram que as amostras com $x = 30$, apresentam momento magnético menor, apesar da maior polarização de spin no nível de Fermi. A origem desses comportamentos magnéticos, está na formação de estados d não-ligantes do Fe na sub-banda de spins minoritários e na hibridização dos estados p e d do Ga com os estados d do Fe devido a dopagem de Ga.

ABSTRACT

The magnetocrystalline anisotropy and magnetic moment distribution were studied in epitaxial thin films $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x = 15$ and 30). The samples were grown by molecular beam epitaxy, on a $c(2 \times 2)\text{Zn}$ terminated $20 \text{ nm ZnSe}(001)$ on $\text{GaAs}(001)$ substrate. The films were grown at 180°C , 320°C and at 180°C and then annealed at 320°C for one hour, resulting in FeGa samples with $[001]$ orientation with body-centered-cubic crystal structure with tetragonal distortion along the c axis with a/c ratio ranging between $1,014$ and $1,036$. The magnetic properties were studied experimentally and theoretically. It was observed a dependence of the uniaxial anisotropies and the magnetic moments due to the Ga-doping and the a/c ratio. Measurements of X-ray diffraction showed that the tetragonal distortion of the crystal lattice depends on the composition of the Ga and the annealing process relax the structure. Density functional theory calculations were performed for different c/a ratios and Ga compositions, which reproduce the experimental trends and variations observed in behavior of the magnetocrystalline anisotropies and magnetic moments. Essentially, the theoretical calculations show that the Fe atoms in the first neighborhood of Ga positions, have a strong distortion in the local correlation-exchange field that leads to additional contributions to the magnetocrystalline anisotropy. This observed behavior is enhanced when the Ga composition is altered from 15% to 30% . Theoretical calculations also show that the samples with $x = 30$ have a lower magnetic moment, despite having higher spin polarization at the Fermi level. The origin of these magnetic behavior is the formation of non-bonding Fe d states on the minority spin channel and the hybridization of Ga p and d states with the Fe d states due to Ga-doping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação da estrutura de domínios em um material, mostrando: a direção do momento magnético; os domínios magnéticos; a parede de domínio e o alinhamento ferromagnético dos momentos magnéticos dentro dos domínios.	13
Figura 2.2 – Curva de Bethe-Slater relacionando a energia de troca com a razão rab/r , em que rab é a distância interatômica e r o raio da camada eletrônica 3d. Para os valores positivos de J_{ex} os momentos tem um alinhamento ferromagnético e para os valores negativos um alinhamento antiferromagnético. Adaptado de [20].	18
Figura 2.3 - Energia de anisotropia por unidade de área em função da espessura do filme [24].	23
Figura 2.4 – Campo desmagnetizante	24
Figura 2.5 – Duas configurações diferentes para o fator desmagnetizante. No caso do campo magnético paralelo ao eixo de um cilindro infinito, o fator desmagnetizante é mínimo. Para o caso do campo perpendicular a um plano infinito, o fator desmagnetizante é máximo.	25
Figura 2.6 – Ilustração da deformação causada pelo efeito magnetostrictivo. Um material ferromagnético sofre uma deformação em seu comprimento devido a um campo magnético aplicado H	26
Figura 2.7 – Área de uma curva de magnetização em função do campo magnético (descrita em detalhes na seção 2.5) que mede o trabalho necessário para magnetizar uma amostra até M_s	28
Figura 2.8 - Parede de domínio hipotética de 180° e espessura zero.	30
Figura 2.9 - Estrutura de uma parede de domínio de 180° com $\phi = 30^\circ$	30
Figura 2.10 – Domínios magnéticos em um filme fino em função do fator de qualidade Q e da espessura t do filme [21].	32
Figura 2.11 - Ciclo de histerese de um ferromagneto. M_s é a magnetização de saturação, M_r a magnetização de remanência e H_c o campo coercivo. Na região (a) temos o deslocamento reversível de paredes de domínio, na região (b) o deslocamento é irreversível e na região (c) temos a rotação reversível da direção de magnetização dos domínios. Adaptado de [21].	33
Figura 2.12 - Dependência da magnetização M em função do campo magnético H , aplicado ao longo de diferentes direções cristalográficas do Fe [23].	34

Figura 3.1 – Divisão do espaço atômico em regiões esféricas (MT - Muffin Tin), descritas por um conjunto de base usando a equação de Schrödinger, radial e a região intersticial descrita por um conjunto de base de ondas planas.	42
Figura 4.1 – (a) – Câmara MBE, mostrando a câmara de ultra alto vácuo (1), substrato (2), feixes moleculares (3) e células de efusão (4); (b) – Estrutura das amostras estudadas neste trabalho destacando o parâmetro de rede perpendicular ao plano do filme c.	44
Figura 4.2 - Diferentes estruturas cristalinas induzidas pela inserção de Ga na rede bcc do Fe.....	46
Figura 4.3 - Níveis atômicos envolvidos nas emissões $K\alpha$ e $K\beta$ do cobre.....	47
Figura 4.4 - O feixe incidente vem da esquerda, sendo espalhado pelos elétrons em cada átomo. Se os átomos estiverem ordenados simetricamente com uma distância d entre os planos atômicos, teremos uma diferença de caminho dos feixes dada por $2d\sin\theta$, na qual θ é o ângulo entre o feixe e o plano da amostra.	47
Figura 4.5 - Configuração de detecção do VSM mostrando: (a) – eletroímãs supercondutores para gerar o campo magnético; (b) – linhas de campo magnético; (c) – direção de vibração da amostra; (d) – amostra; (e) – bobinas de detecção.....	49
Figura 5.1 – Célula unitária do tipo B_2 com distorção tetragonal mostrando os parâmetros de rede a , b e c e o plano basal. Os átomos de Fe estão representados em vermelho; e em roxo o átomo de Ga. Na figura, a distorção no eixo c foi exagerada para facilitar a visualização.	51
Figura 5.2 - Difratoograma das cinco amostras, crescidas em alta temperatura (A), em baixa temperatura (B) e em baixa temperatura e recozida (B-R). A região em destaque (quadrado em preto) refere-se à contribuição do porta-amostra e da fita adesiva usada para colar a amostra. Os subscritos 15 e 30 se referem as amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.	52
Figura 5.3 - Região do difratograma mostrando os picos de difração do substrato (GaAs), camada tampão (ZnSe) e do filme depositado (FeGa). As amostras foram crescidas em alta temperatura (A), em baixa temperatura (B) e em baixa temperatura e recozida (B-R). Os subscritos 15 e 30 se referem as amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente	52
Figura 5.4 – Representação da relaxação da estrutura do FeGa em função da distância com a camada tampão em que $c_1 > c_2 > c_3$ e $a_4 > a_3 > a_2 > a_1$. As variações de a e c estão exageradas para facilitar a visualização.	53

Figura 5.5 – Dependência do eixo tetragonal, ou seja, o eixo c em função das condições de crescimento. Na figura está evidenciada a diferença entre o eixo c e os eixos a e b (linha preta horizontal). As amostras foram crescidas em baixa temperatura e recozidas (B-R), em baixa temperatura (B) e alta temperatura (A). Os subscritos 15 e 30 se referem as amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.....	54
Figura 5.6 - Curvas de magnetização normalizada em função do campo aplicado, no plano e fora do plano, feitas em temperatura ambiente. As condições de crescimento e estequiometrias estão indicadas nas figuras, em que os subscritos 15 e 30 se referem às amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.....	55
Figura 5.7 – (a) – representação da direção da magnetização no plano e fora do plano. (b) – Imagem de microscopia de força magnética, mostrando os domínios magnéticos de uma amostra de FeGa, com magnetização no plano e fora do plano. Essa amostra tem 29% de Ga, 36 nm de espessura e campo magnético de saturação foi aplicado na direção [110] [13].....	57
Figura 5.8 – Supercélulas com estequiometria $\text{Fe}_{86}\text{Ga}_{14}$ e razão $c/a = 1,021$. (a) – célula completa mostrando os átomos de Fe (em azul) e Ga (em vermelho); (b) – em destaque estão os átomos de Fe_1 primeiros vizinhos de Ga; (c) – em destaque estão os átomos de Fe_2 segundos vizinhos de Ga.	58
Figura 5.9 – Supercélulas com estequiometria $\text{Fe}_{67}\text{Ga}_{33}$ e razão $c/a = 1,022$. (a) – célula completa mostrando os átomos de Fe (em azul) e Ga (em vermelho); (b) – em destaque estão os átomos de Fe_1 primeiros vizinhos de Ga; (c) – em destaque estão os átomos de Fe_2 segundos vizinhos de Ga.	58
Figura 5.10 - Momento magnético em função do volume da célula. Os subscritos 15 e 30 se referem as amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.	59
Figura 5.11 - Anisotropia magnética uniaxial em função do volume da célula unitária. Os valores experimentais foram convertidos para unidades de eV/átomo para facilitar a comparação com a literatura. Os subscritos 15 e 30 se referem as amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.	60
Figura 5.12 - Densidade de estados total para $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ e $\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$ para diferentes razões c/a . Resultados para o Fe com distorção tetragonal na célula também estão apresentados para comparação. Spins majoritários são os valores negativos e minoritários os valores positivos do eixo y	61
Figura 5.13 - Densidade de estados projetada para $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ (a) e $\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$ (b). Fe_1 e Fe_2 indicam os átomos de Fe, primeiro e segundo vizinho do Ga. Está	

apresentado também, para comparação, resultados para o Fe com distorção tetragonal na célula. Spins majoritários são os valores negativos e minoritários os valores positivos do eixo y. NB indica estados não ligantes (non-bonding).	62
Figura 5.14 - Densidade de estados projetada para Fe ₈₅ Ga ₁₅ (a) e Fe ₇₀ Ga ₃₀ (b). Fe ₁ e Fe ₂ indicam os átomos de Fe, primeiro e segundo vizinho do Ga. A linha tracejada é o resultado para o Fe com distorção tetragonal na célula. Spins majoritários são os valores negativos e minoritários os valores positivos do eixo y..	62
Figura 5.15 – Representação dos orbitais d _{xz} (em roxo) e d _{yz} (em verde) na célula unitária do FeGa. Os átomos de Fe estão representados pelas esferas azuis, e o de Ga pela esfera central vermelha. Essa ilustração não leva em conta a população dos orbitais.....	63
Figura 5.16 – Densidade de estados do Fe com distorção tetragonal e do FeGa, com razão c/a=1,022, mostrando a polarização invertida do FeGa em relação ao Fe tetragonal.	64
Figura 5.17 – Polarização do Fe _{1-x} Ga _x e do Fe tetragonal em função da estequiometria e das condições de crescimento.	64
Figura 5.18 – Isosuperfícies da distribuição de momento magnético para o Fe tetragonal (isosuperfície = 0,3 μ _B). Figura feita com o software VESTA [47]......	65
Figura 5.19 – Isosuperfícies da distribuição de momento magnético para o (a) Fe ₈₅ Ga ₁₅ (c/a = 1,021) e (b) Fe ₇₀ Ga ₃₀ (c/a = 1,022) (isosuperfície = 0,3 μ _B). Figura feita com o software VESTA [47].	65
Figura 5.20 – Distribuições do campo magnético de correlação-troca para o Fe tetragonal (isosuperfície = 0,045 unidades de campo atômico). Figura feita com o software VESTA [47].	66
Figura 5.21 - Distribuições do campo magnético de correlação-troca para o (a) Fe ₈₅ Ga ₁₅ (c/a = 1,021) e (b) Fe ₇₀ Ga ₃₀ (c/a = 1,022) (isosuperfície = 0,045 unidades de campo atômico). Figura feita com o software VESTA [47].	67
Figura 5.22 - Energia de anisotropia no plano do filme em função do ângulo entre a direção do campo magnético e a direção [110]. Os resultados experimentais foram obtidos com a amostra B-R ₁₅ (c/a = 1,014) e os resultados teóricos foram calculados para a mesma porção de Ga e razão c/a.	68
Figura 5.23 - Campo vetorial magnético de correlação-troca visto da direção [001] para o Fe ₈₅ Ga ₁₅ . A direção [110] foi usada como referência para as medidas de energia de anisotropia no plano em função do ângulo apresentadas na Figura 5.22.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura de crescimento, recozimento e estequiometria das amostras. A nomenclatura empregada é: B- baixa temperatura de crescimento (180°C); A – alta temperatura de crescimento (320°C); B-R – baixa temperatura de crescimento (180°C) e recozida (320°C). Os subscritos 15 e 30 se referem às amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.	45
Tabela 2 – Valores normalizados da largura à meia altura dos picos de difração de raios-X do FeGa e razão c/a.	54
Tabela 3 - Dados experimentais magnéticos, em 300K, dos filmes finos de Fe ₈₅ Ga ₁₅ (B-R ₁₅ , A ₁₅ e B ₁₅) e Fe ₇₀ Ga ₃₀ (A ₃₀ e B-R ₃₀).....	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	ASPECTOS DO FERROMAGNETISMO	13
2.1	INTERAÇÃO DE TROCA	14
2.2	ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA	18
2.3	ANISOTROPIA MAGNÉTICA.....	20
2.3.1	EFEITO ZEEMAN	21
2.3.2	ANISOTROPIA DE SUPERFÍCIE	22
2.3.3	ANISOTROPIA DE FORMA.....	23
2.3.4	MAGNETOSTRICÇÃO.....	25
2.3.5	ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA.....	27
2.4	PAREDE DE DOMÍNIO	29
2.5	CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO	32
3	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	35
3.1	NÍVEL 1: A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	35
3.2	NÍVEL 2: TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	36
3.2.1	TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN	36
3.2.2	AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM	37
3.2.3	O FUNCIONAL DE CORRELAÇÃO-TROCA	39
3.3	NÍVEL 3: RESOLVENDO AS EQUAÇÕES	40
3.3.1	MÉTODO LINEARIZADO DE ONDAS PLANAS AUMENTADAS DE POTENCIAL TOTAL (FP-LAPW)	41
4	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	44
4.1	CRESCIMENTO	44
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	46
4.3	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE	48

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
6	CONCLUSÃO	70
7	REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

Materiais magnetostrictivos são aqueles que sofrem uma deformação em uma ou mais dimensões devido a aplicação de um campo magnético externo. Esses materiais possuem papel relevante para aplicação em dispositivos tais como controle de vibração ativo, implantação de superfícies de controle e captação de energia por sensores de torque e estresse [1]. Ligas galfenol ($\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ – neste texto usaremos apenas a nomenclatura FeGa) exibem propriedades magnetostrictivas marcantes em temperatura ambiente, aproximando-se de 400 ppm quando $x \sim 20\%$ [2].

Na literatura são encontrados estudos das propriedades magnéticas e estruturais da liga FeGa massiva (bulk) utilizando-se técnicas de espectroscopia Mössbauer [3], difração de nêutrons [4] e difração de raios-X [5]. Tais estudos demonstram que a magnitude do efeito magnetostrictivo é bastante sensível ao tratamento térmico, à textura cristalográfica, ao ordenamento químico e à concentração de Ga [6]. As ligas FeGa possuem certas propriedades únicas que são mais adequadas à aplicação em atuadores e sensores quando comparados com materiais piezoelétricos e outros magnetostrictivos como o terfenol-D ($\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$). Por exemplo, a resistência à tração elevada (20 vezes maior do que piezoelétricos típicos e terfenol-D) pode permitir a utilização destas ligas como atuadores e sensores em ambientes severos e propensos a choques, tais como sensores de torque em rotores e transmissão automotiva, em dispositivos sonares para a detecção de explosões submarinas e como atuadores e sensores sob cargas de tensão ou tração/torção, etc. Outro fator relevante é que dispositivos utilizando FeGa necessitam de baixos campos magnéticos, dez vezes menores comparados com o terfenol-D. Filmes de FeGa podem ser depositados em substratos de Si e GaAs em escalas micrométricas e nanométricas, tornando este material promissor para dispositivos compactos. Na forma de nanofios, o FeGa possui aplicação na determinação espacial de espectros de sinais acústicos [1].

Artigos recentes mostrando a magnetostrictão heterogênea gigante [7], as propriedades magnetostrictivas de amostras ligadas mecanicamente [8], a influência da dopagem com Ce [9] e Tb [10], mostram que o tema continua relevante no cenário científico atual.

Uma característica essencial de materiais com forte magnetostricção é a de apresentarem grandes variações das energias de anisotropia magnetocristalina sob efeito de pequenas distorções da rede [11]. Portanto, a compreensão do comportamento magnético anisotrópico em materiais magnetostrictivos é um tema de relevância científica.

Neste trabalho estudaremos experimentalmente e teoricamente os efeitos da distorção tetragonal na rede do Fe devidos à inserção do Ga, bem como o efeito da própria dopagem, nos momentos magnéticos dos átomos de Fe e suas consequências imediatas na simetria espacial do campo magnético de correlação-troca, que resulta da anisotropia magnetocristalina.

O ferro é um metal ferromagnético, com momento magnético $\mu=2.2 \mu_B/\text{átomo}$ [12], e na fase alpha tem uma rede cristalina do tipo cúbica de corpo centrado com parâmetro de rede $a=2,865 \text{ \AA}$. Já o gálio é um metal diamagnético com uma rede cristalina do tipo ortorrômbica com parâmetros de rede $a=4,5258 \text{ \AA}$, $b=4,5186 \text{ \AA}$ e $c=7,6570 \text{ \AA}$ [12]. Quando o Ga é inserido na rede cúbica de corpo centrado do α -Fe, ele pode induzir diferentes estruturas cristalinas, como a fase quimicamente desordenada do tipo A_2 , e fases ordenadas do tipo DO_{19} , DO_3 , B_2 e L_{12} . Na fase do tipo B_2 , o gálio induz uma distorção tetragonal no eixo c , porém o FeGa mantém os parâmetros de rede do ferro no plano basal (plano formado pelas direções a e b). O FeGa é um ferrimagneto (duas sub-redes de átomos com momentos magnéticos opostos e de magnitude diferentes) mas se comporta como um ferromagneto e neste trabalho foram encontrados momentos magnéticos variando de $\mu=1.46 \mu_B/\text{átomo}$ até $\mu=2.3 \mu_B/\text{átomo}$.

As ligas de FeGa foram estudadas pelos nossos colaboradores que publicaram estudos sobre os domínios magnéticos do tipo listras [13], sobre a magnetorresistência de uma junção túnel magnética [14] com eletrodo de FeGa e sobre as propriedades estruturais em função da concentração de Ga [15]. O trabalho apreseto nesta dissertação traz resultados da anisotropia magnetocristalina e da distribuição de momentos magnéticos, que corroboram com resultados já publicados e trazem novas informações sobre este material de grande interesse tecnológico.

2 ASPECTOS DO FERROMAGNETISMO

Materiais ferromagnéticos são caracterizados pelo alinhamento paralelo dos momentos magnéticos atômicos, como mostra a Figura 2.1. Como resultado deste alinhamento, existe uma magnetização espontânea no material mesmo sem um campo magnético aplicado. Porém, mesmo existindo uma magnetização espontânea, o material pode apresentar uma magnetização total nula quando não está sujeito a um campo magnético. Isso ocorre devido à existência de regiões no material que são chamadas de *domínios magnéticos*, representadas na Figura 2.1. A magnetização total do material é a soma vetorial dos momentos magnéticos de cada domínio. Dentro dos domínios, os momentos magnéticos atômicos estão alinhados uns com os outros e apontam na mesma direção. Porém a magnetização de cada domínio pode apontar para direções distintas, assim, algumas configurações de domínios fazem com que a magnetização total do material seja nula.

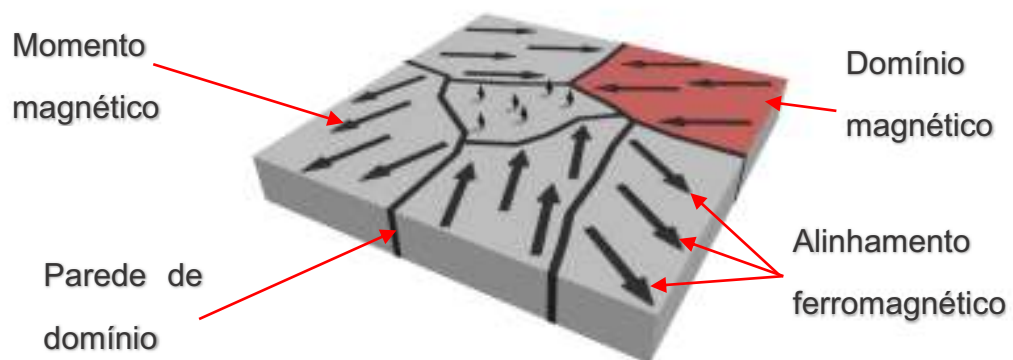


Figura 2.1 – Representação da estrutura de domínios em um material, mostrando: a direção do momento magnético; os domínios magnéticos; a parede de domínio e o alinhamento ferromagnético dos momentos magnéticos dentro dos domínios.

O momento magnético atômico tem duas origens distintas, o movimento orbital e o spin dos elétrons. No caso do ferromagnetismo, quase todo o momento magnético é essencialmente devido aos spins dos elétrons [16]. O entendimento do ferromagnetismo começou a progredir com a hipótese de campo molecular de Pierre Weiss em 1907 [17]. Weiss postulou que os momentos magnéticos se alinhavam devido a um “campo molecular” interno. Foi em 1928 que Heisenberg mostrou [18]

que a origem física do alinhamento entre os momentos magnéticos é a interação de troca, um ente totalmente quântico.

2.1 INTERAÇÃO DE TROCA

Consideremos dois elétrons se movendo em campos potenciais similares; exemplos comuns são o átomo de hélio e a molécula de hidrogênio. Se a princípio ignorarmos a interação entre os elétrons, a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

$$E\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(q_1) + V(q_2) \right] \psi \quad (2-1)$$

em que ∇^2 é o operador de Laplace, $V(q_1)$ e $V(q_2)$ são, as energias potenciais dos elétrons 1 e 2, respectivamente, ψ é a função de onda, \hbar é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$), m é a massa do elétron e os subscritos 1 e 2 se referem aos dois elétrons, considerados por enquanto, como sendo distinguíveis. As possíveis soluções são:

$$\psi_a(1)\psi_b(2) \text{ e } \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (2-2)$$

com $E = E_a + E_b$ para ambos os casos. Na equação acima, $\psi_a(1)$ é a função de onda para um elétron quando o elétron 1 está no estado a , e é uma solução para a equação de Schrödinger de um elétron,

$$E_a\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + V(q_1) \right] \psi \quad (2-3)$$

e $\psi_b(2)$ é a função de onda para o elétron 2 no estado b . Por outro lado, $\psi_a(2)$ e $\psi_b(1)$ são as funções de onda quando os elétrons 1 e 2 são permutados, em relação ao primeiro caso. Porém, os elétrons são indistinguíveis, e como consequência deste fato é necessário que:

$$|\psi(1,2)|^2 dq_1 dq_2 = |\psi(2,1)|^2 dq_1 dq_2 \quad (2-4)$$

em que $\psi(1,2)$ é a função de onda que descreve o sistema de dois elétrons e $\psi(2,1)$ a função de onda quando os elétrons são permutados; q_1 e q_2 representam as coordenadas para os dois elétrons. Portanto:

$$\psi(1,2) = +\psi(2,1) \quad (2-5)$$

ou

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1) \quad (2-6)$$

As funções de onda da equação (2-5) são chamadas de simétricas; aquelas da equação (2-6) são chamadas de antissimétricas. Nenhuma das funções de onda da equação (2-2) possuem essas propriedades, portanto nenhuma delas é uma solução aceitável. Porém, a combinação linear delas

$$\psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \quad (2-7)$$

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \quad (2-8)$$

satisfazem as equações (2-5) e (2-6) respectivamente. Os fatores $1/\sqrt{2}$ são as constantes de normalização se for assumido que $\psi_a(1)$ e $\psi_b(2)$ já estão normalizados. Os elétrons são descritos por funções de ondas antissimétricas. As funções de onda para um elétron não são apenas funções das coordenadas espaciais, mas também são funções do spin. Podemos escrever essas funções como:

$$\psi_A(1,2) = \phi_S(1,2)\chi_A(1,2) \quad (2-9)$$

$$\psi_A(1,2) = \phi_A(1,2)\chi_S(1,2) \quad (2-10)$$

em que $\phi_S(1,2)$ e $\phi_A(1,2)$ são as funções de onda simétrica e antissimétrica respectivamente e que envolvem apenas as coordenadas espaciais; $\chi_S(1,2)$ e $\chi_A(1,2)$ são as funções de onda simétricas e antissimétricas, respectivamente e que envolvem as propriedades de spin.

Supomos agora que existe uma interação entre os dois elétrons, por exemplo, para o caso da molécula de hidrogênio considerada como dois átomos de hidrogênio designados como a e b , o potencial de interação destes dois átomos é dado por:

$$H_{12} = \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} \quad (2-11)$$

em que r_{ab} é a distância entre os núcleos, r_{12} é a distância entre os elétrons e r_{2a} e r_{1b} são as distâncias entre um dado núcleo e o elétron do outro átomo.

As energias para os estados das equações (2-9) e (2-10) são dadas por [19]:

$$E_I = A^2(K_{12} + J_{12}) \quad (2-12)$$

$$E_{II} = B^2(K_{12} - J_{12}) \quad (2-13)$$

em que A e B são constantes de normalização, K_{12} é a energia média de interação Columbiana e J_{12} é chamada de integral de troca. Podemos escrever as energias das equações (2-12) e (2-13) em função dos spins \vec{s}_1 e \vec{s}_2 dos elétrons:

$$E = K - \frac{1}{2}J_{12} - 2J_{12}\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \quad (2-14)$$

É importante notar que essa energia de interação tem origem eletrostática. Para os problemas envolvendo o ferromagnetismo, é usual considerar apenas os termos da equação que dependem do spin [19]. Assim podemos escrever a hamiltoniana de troca para um sistema de dois átomos, i e j , que possuem mais de um elétron com spin desemparelhado como sendo:

$$H = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2-15)$$

em que $\vec{S}_i = \sum \vec{s}_i$ e $\vec{S}_j = \sum \vec{s}_j$ são os spins totais dos átomos i e j , respectivamente. Vamos considerar um sólido e assumir que a integral de troca é relevante apenas para os primeiros vizinhos. A hamiltoniana de troca para um dado átomo i com seus primeiros vizinhos é:

$$H = -2 \sum_j J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2-16)$$

em que o somatório é a respeito dos primeiros vizinhos do átomo i . Se a integral de troca for isotrópica, igual a J_{ex} , obtemos

$$H = -2J_{ex} \sum_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2-17)$$

Em alguns problemas, em particular na teoria de domínios magnéticos, é tanto apropriado como conveniente considerar que os operadores matriciais de spin da equação (2-17) como vetores clássicos [19]. Essa aproximação é razoavelmente válida quando o ângulo entre dois spins totais adjacentes é pequeno. Assim, a equação (2-17) pode ser reescrita como:

$$H = E_{ex} = -2J_{ex}S^2 \sum_j \cos\phi_{ij} \quad (2-18)$$

em que ϕ_{ij} é o ângulo entre as direções dos vetores de momento angular de spin clássicos.

Se J_{ex} for positivo, a energia será mínima quando os spins estiverem paralelos, pois $\cos 0 = 1$, e máxima quando os spins estiverem antiparalelos, já que $\cos 180 = -1$. Se J_{ex} for negativo, o menor estado de energia é no caso de spins antiparalelos. Portanto, para termos ferromagnetismo, ou seja, spins paralelos, é necessário um valor positivo da integral de troca.

Para que o valor da integral de troca seja positivo, é necessário que a distância interatômica r_{ab} seja grande o suficiente quando comparada com o raio r da camada eletrônica 3d, como mostra de maneira esquemática a Figura 2.2 [20], conhecida como curva de Bethe-Slater, usualmente válida para metais.

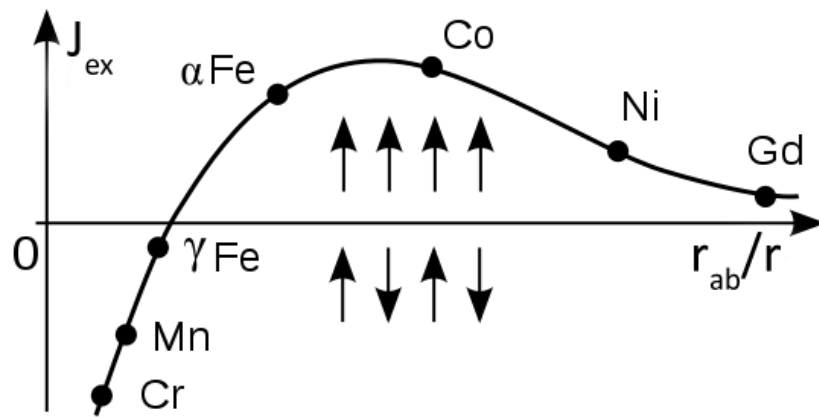


Figura 2.2 – Curva de Bethe-Slater relacionando a energia de troca com a razão r_{ab}/r , em que r_{ab} é a distância interatômica e r o raio da camada eletrônica 3d. Para os valores positivos de J_{ex} os momentos tem um alinhamento ferromagnético e para os valores negativos um alinhamento antiferromagnético. Adaptado de [20].

Se o ângulo entre spins vizinhos for pequeno o suficiente, podemos fazer a aproximação: $\cos \phi_{ij} = 1 - \phi_{ij}^2/2$. Portanto, a energia de troca da equação (2-18) fica:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S^2 \sum_j \phi_{ij}^2 \quad (2-19)$$

A energia de troca tem um papel fundamental na estrutura das paredes de domínio. Junto com a energia de anisotropia cristalina, ela determina a largura da parede de domínio, como será visto na seção 2.4. Em filmes finos, a largura da parede de domínio relativa à espessura do filme é um dos parâmetros que determina se a magnetização da amostra estará toda no plano do filme ou fora dele [21]. Outra interação que tem papel fundamental em vários fenômenos magnéticos é a interação spin-órbita, que será detalhada a seguir.

2.2 ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA

Na visão clássica, a interação spin-órbita descreve o efeito do movimento orbital de um elétron na orientação do seu momento de spin. Do referencial do elétron, o próton se move ao seu redor. Portanto o elétron está situado no centro de uma espira de corrente que gera um campo magnético, qual causa uma direção preferencial para

a orientação do momento magnético de spin do elétron. O campo magnético \vec{B} devido ao movimento do núcleo relativo ao elétron é dado por:

$$\vec{B} = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3} \right) \quad (2-20)$$

em que \vec{v} é a velocidade do movimento relativo do núcleo ao redor do elétron, \vec{r} é o raio da órbita do núcleo, Z é o número atômico, e é a carga do elétron e μ_0 a permeabilidade do vácuo.

O campo \vec{B} pode ser expresso em termos do campo coulombiano dos núcleos, em que os elétrons se movem:

$$\vec{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3} = \frac{1}{e} \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\vec{r}}{r} \quad (2-21)$$

em que V é a energia potencial do elétron a uma distância r do núcleo. Logo:

$$\vec{B} = -\mu_0\epsilon_0(\vec{v} \times \vec{E}) = -\frac{1}{c^2} (\vec{v} \times \vec{E}) \quad (2-22)$$

$$= -\frac{1}{ec^2r} (\vec{v} \times \vec{r}) \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \quad (2-23)$$

Usando a definição para o momento angular $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, ficamos com:

$$\vec{B} = \frac{1}{emc^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L} \quad (2-24)$$

na qual m é a massa do elétron e c é a velocidade da luz. A energia potencial do momento de spin $\vec{\mu}_s = -g\mu_B\vec{S}/\hbar$ neste campo é

$$U = \vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{g\mu_B}{emc^2\hbar} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2-25)$$

em que g é o fator g da partícula, \vec{S} é o momento angular de spin e μ_B é o magneton de Bohr definido como $\mu_B = e\hbar/gm$. Voltando para o referencial do núcleo, finalmente temos:

$$\Delta E_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2-26)$$

O acoplamento spin-órbita é de grande importância para uma vasta gama de fenômenos magnéticos que são essenciais para a maioria das aplicações de materiais magnéticos. Esse acoplamento é fundamental para a anisotropia magnetocristalina, para a magnetostricção, efeitos magnetoópticos, magnetorresistência anisotrópica, efeito Hall ferromagnético e ressonância magnética amortecida [22]. A seguir, descreveremos a anisotropia magnetocristalina, a magnetostricção e outros efeitos que contribuem para a energia e anisotropia magnética.

2.3 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

A anisotropia magnética, presente na maioria dos materiais ferromagnéticos, é um resultado da direção preferencial da magnetização espontânea. Isso implica que, energeticamente, existe uma direção mais favorável para o alinhamento da magnetização. Alguns fatores que podem induzir a anisotropia magnética são:

- a quebra de simetria de translação na interface gerando a anisotropia de superfície;
- o efeito spin-órbita se manifestando através de uma anisotropia magnetocristalina;
- a geometria da amostra contribuindo com um efeito desmagnetizante;
- a tensão mecânica aplicada ao filme, gerando efeitos de deformação magneto mecânica.

O comportamento magnético de um sólido pode ser descrito por sua energia total incluindo os termos de energia anisotrópica dentre os quais alguns foram exemplificados acima. A seguir, apresentamos algumas das contribuições relevantes para a energia total, bem como suas origens físicas.

2.3.1 EFEITO ZEEMAN

O efeito Zeeman é a separação de níveis de energia em várias componentes na presença de um campo magnético externo aplicado. A separação é atribuída à interação entre o campo magnético externo e a magnetização da amostra. Esta interação contribui para a energia livre magnética. A origem física do efeito está no acoplamento do momento magnético orbital e de spin com o campo magnético externo. Para o caso em que o spin é zero, o momento angular total \mathbf{J} é igual ao momento angular orbital \mathbf{L} . Um átomo sob a ação de um campo magnético externo, tem sua energia alterada por:

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B \quad (2-27)$$

na qual, z é a direção definida pela direção de \mathbf{B} . O momento magnético associado ao momento angular orbital é dado por:

$$\mu_{orbital} = \frac{-e}{2m_e} L \quad (2-28)$$

na qual m_e é a massa do elétron e e a carga do elétron. Para a direção z , L_z é escrito em função do número quântico magnético m_l e a constante de Planck reduzida $\hbar = h/2\pi$, $L_z = \hbar m_l$. Portanto, a equação (2-27) fica:

$$\Delta E = m_l \frac{e\hbar}{2m_e} B \quad (2-29)$$

Considerando que o momento angular orbital é quantizado (m_l varia de $-l$ até $+l$, onde l é o número quântico orbital), a equação (2-29) nos dá níveis de energia igualmente espaçados. No caso de o spin não ser zero, ainda temos a interação do momento magnético de spin com o campo magnético externo, que dá origem ao efeito Zeeman anômalo. Em geral, ambos os momentos magnéticos de spin e o orbital estão envolvidos, e a interação Zeeman é escrita como:

$$\Delta E = \frac{e}{2m_e} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (2-30)$$

2.3.2 ANISOTROPIA DE SUPERFÍCIE

Devido à redução de simetria na superfície de um sólido, os átomos da superfície têm uma quantidade reduzida de vizinhos quando comparados com os átomos do volume, e como consequência, existe uma anisotropia induzida pela superfície do material. Isso ocorre por que os átomos que estão no volume, têm sua estrutura eletrônica alterada de maneira significativa [22]. A energia de anisotropia superficial por unidade de volume é descrita por [23]:

$$E_s = \frac{1}{d} K_s \cos^2 \theta \quad (2-31)$$

em que K_s é a constante de anisotropia superficial para fora do plano, d a espessura do filme e θ é o ângulo entre a magnetização e a normal do filme. Já a energia de anisotropia total de um filme fino, pode ser escrita como uma função da constante anisotrópica efetiva K_{eff} e o ângulo θ entre a magnetização e o eixo de anisotropia.

$$E_a = K_{eff} \sin^2 \theta \quad (2-32)$$

O K_{eff} por sua vez, pode ser escrito como uma soma dos termos que escalam com o volume K_v (como a anisotropia de forma, anisotropia cristalina e magnetostricção) e os que escalam com a área da superfície K_s (como a anisotropia de superfície).

$$K_{eff} = K_v + \frac{K_s}{t} \quad (2-33)$$

Através de um gráfico da energia de anisotropia por unidade de área em função da espessura do filme, é possível determinar tanto K_v quanto K_s , como mostra a Figura 2.3.

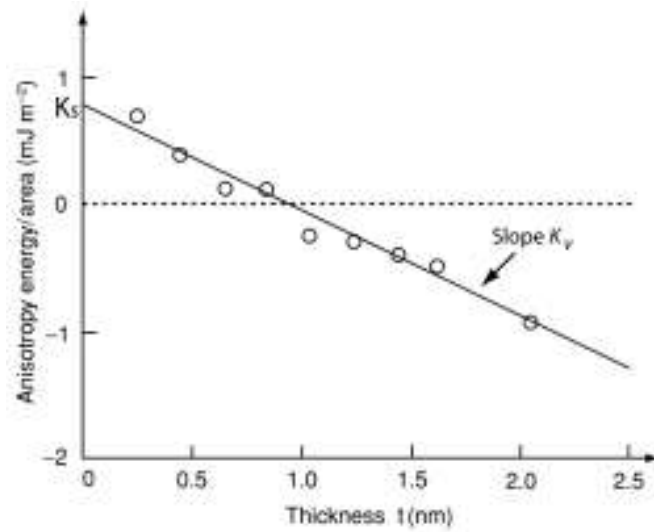


Figura 2.3 - Energia de anisotropia por unidade de área em função da espessura do filme [24].

Como fica evidente na equação (2-33), quanto maior for a espessura do filme, menor vai ser a contribuição de K_s para a energia de anisotropia total. Em geral K_s é relevante apenas para filmes ultrafinos [25] e, portanto, não será relevante para o tratamento feito neste trabalho.

2.3.3 ANISOTROPIA DE FORMA

Se uma amostra ferromagnética esférica não tem direção preferencial para a magnetização, a aplicação de um campo magnético externo magnetizará a amostra da mesma maneira para qualquer direção em que o campo for aplicado. Se a mesma amostra não for esférica, será mais fácil magnetizar a amostra ao longo de um eixo longo do que de um eixo curto. Isto ocorre devido ao campo desmagnetizante.

No interior de um material magnetizado, os polos opostos dos momentos magnéticos individuais se compensam, como mostra a Figura 2.4 (a), porém isso não é possível na superfície, então formam-se polos livres na superfície, como ilustrado na Figura 2.4 (b). Os polos produzem um campo desmagnetizante \vec{H}_d que é oposto a \vec{M} . Se a magnetização for originada pela presença de um campo magnético externo \vec{H}_0 , a intensidade do campo \vec{H} dentro do corpo pode ser escrita como:

$$H = H_0 - H_d \quad (2-34)$$

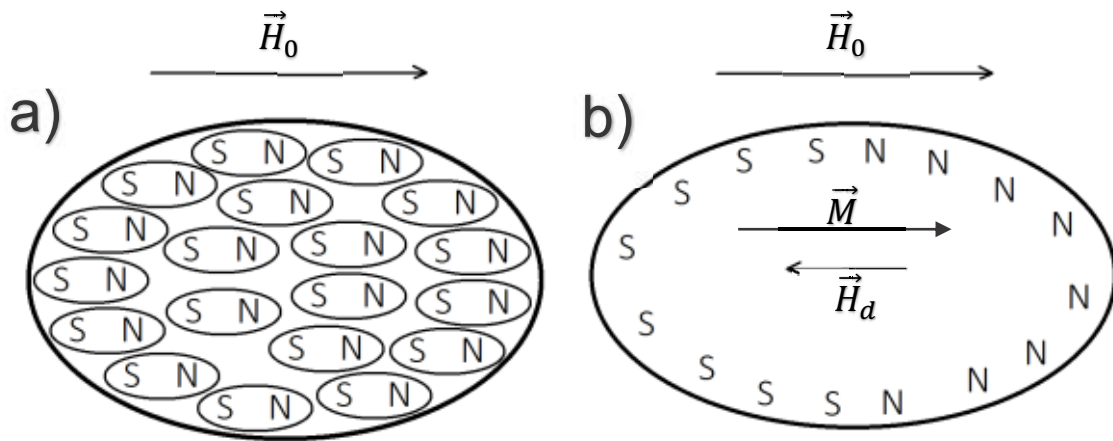


Figura 2.4 – Campo desmagnetizante

Como o campo desmagnetizante é gerado pelos polos livres na superfície do material, a distância entre as superfícies vai afetar a intensidade do campo desmagnetizante. Energias menores são necessárias para magnetizarmos um cilindro infinitamente longo na direção do seu comprimento quando comparado a uma direção perpendicular ao comprimento. O campo H_d é proporcional ao valor da magnetização de saturação \vec{M}_s e depende da geometria do material [23]:

$$H_d = -N_d M_s \quad (2-35)$$

na qual N_d é o fator desmagnetizante que é puramente geométrico e depende da direção do campo magnético relativa à geometria do material. A Figura 2.5 mostra dois casos para o fator desmagnetizante. No caso de um cilindro infinito com o campo paralelo ao seu eixo, $N_d = 0$, e no caso de um plano infinito com campo aplicado perpendicular ao plano, $N_d = 4\pi$.

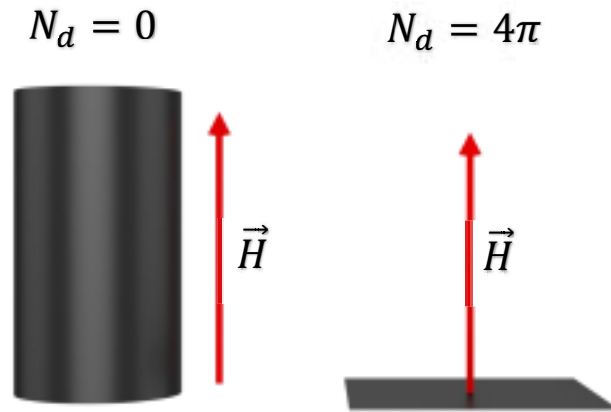


Figura 2.5 – Duas configurações diferentes para o fator desmagnetizante. No caso do campo magnético paralelo ao eixo de um cilindro infinito, o fator desmagnetizante é mínimo. Para o caso do campo perpendicular a um plano infinito, o fator desmagnetizante é máximo.

A energia desmagnetizante pode ser escrita no caso geral como:

$$E_d = \frac{1}{2} (N_x M_{sx}^2 + N_y M_{sy}^2 + N_z M_{sz}^2) \quad (2-36)$$

Para o caso de um filme fino, podemos usar a aproximação $N_d \approx 4\pi$ na direção perpendicular à superfície do filme. Portanto:

$$E_d = 2\pi M_{sz}^2 \quad (2-37)$$

na qual, M_{sz} é a magnetização de saturação perpendicular ao plano. A energia descrita na equação (2-37) será utilizada na seção 5 para a correção da energia total pelo fator correspondente à energia de forma.

2.3.4 MAGNETOSTRICÇÃO

Quando um material ferromagnético é magnetizado, este pode sofrer uma deformação em seu comprimento, como ilustra a Figura 2.6. Este efeito é chamado de magnetostricção de Joule. O termo geralmente usado para este efeito é apenas magnetostricção, mas de uma maneira mais geral ele se refere a uma mudança em qualquer dimensão do material devido à magnetização. Os tipos mais importantes de magnetostricção são a de Joule (mudança anisotrópica, em apenas uma direção), a

transversal (uma mudança em uma dimensão que faz um ângulo reto com o campo magnético) e a magnetostricção de volume (mudança isotrópica, em todas as direções).

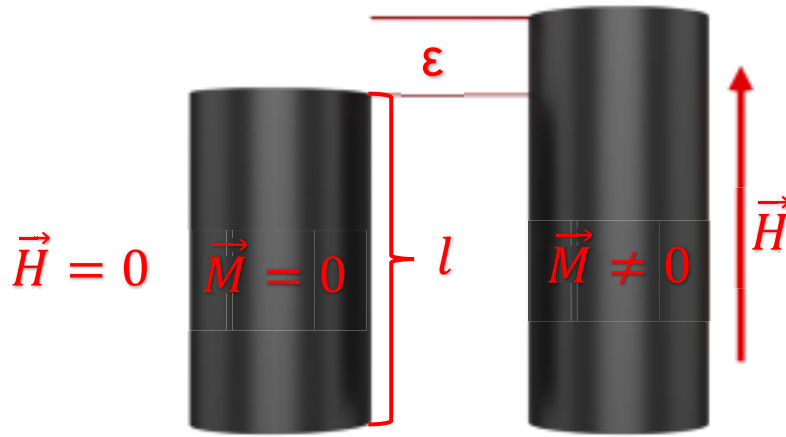


Figura 2.6 – Ilustração da deformação causada pelo efeito magnetostricção. Um material ferromagnético sofre uma deformação em seu comprimento devido a um campo magnético aplicado \vec{H} .

A magnetostricção é um efeito do acoplamento magnetoelástico, ou seja, a interação entre a magnetização e a deformação da rede cristalina. Existe uma relação entre magnetostricção e a anisotropia magnetocristalina, em que o coeficiente de magnetostricção λ pode ser escrito em termos da variação da energia total E_{total} e da energia de anisotropia magnetocristalina E_{MCA} em função da deformação ϵ :

$$\lambda = \frac{2dE_{MCA}/d\epsilon}{3d^2E_{total}/d\epsilon^2} \quad (2-38)$$

Não é possível haver uma magnetostricção linear se a energia de anisotropia for independente do estado de deformação da rede cristalina [16].

Medidas de espectroscopia de absorção de raios-X diferencial [26] em um monocrystal de ferro puro, mostraram que a constante magnetostricção tetragonal obtida, $(3/2)\lambda_{100}$, está consistente com valores teóricos calculados baseados na teoria do acoplamento spin-órbita [27]. Estes resultados mostram que o acoplamento spin-órbita é a origem da magnetostricção no ferro puro. Já em ligas de FeGa, cálculos de $(3/2)\lambda_{100}$ por aproximação de primeiros princípios de acordo com a teoria do

acoplamento spin-órbita sugerem que a origem da magnetostricção é intrinsecamente eletrônica [28].

2.3.5 ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA

A anisotropia magnetocristalina, ou apenas anisotropia cristalina, é a tendência da magnetização de se alinhar a um eixo cristalográfico definido, sendo essa direção chamada de direção fácil. As direções que são mais difíceis de magnetizar o material são chamadas de direções difíceis. Esta anisotropia tem origem no acoplamento spin-órbita e na ligação química dos orbitais em um dado átomo com seu ambiente local, ou seja, com o campo elétrico cristalino. Se o campo cristalino ao qual um átomo está sujeito for de baixa simetria e os elétrons de ligação deste átomo formarem uma distribuição de carga assimétrica, então os orbitais atômicos interagem com o campo cristalino de maneira anisotrópica. Em outras palavras, algumas orientações para os orbitais moleculares ou para a distribuição de carga dos elétrons de ligação são energeticamente mais favoráveis.

A diferença de densidade de energia de anisotropia cristalina entre dois eixos cristalográficos pode ser determinada medindo-se a diferença de energia necessária para magnetizar o cristal nessas duas direções. Portanto, temos o trabalho necessário para magnetizar um material de modo que toda a magnetização esteja paralela a $[hkl]$:

$$A_{hkl} = \int_0^{M_s} H(M) dM \quad (2-39)$$

Se o trabalho for feito apenas contra as forças do cristal, a energia de uma dada direção E_k será igual à área A_k (área sombreada na Figura 2.7). Porém, como foi mostrado acima, existem outros fatores que contribuem para a energia magnética,

como a magnetostricção. A diferença de área para duas direções será igual à diferença de energia para essas direções.

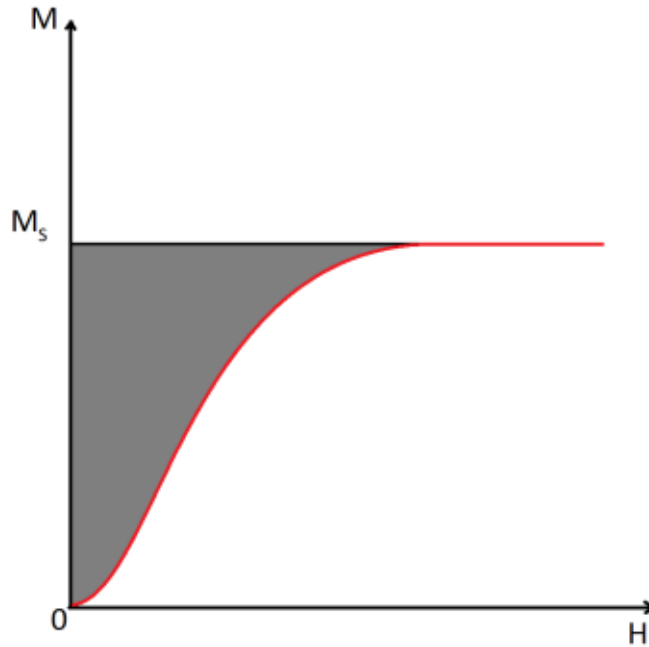


Figura 2.7 – Área de uma curva de magnetização em função do campo magnético (descrita em detalhes na seção 2.5) que mede o trabalho necessário para magnetizar uma amostra até M_s .

Ou seja:

$$A_{110} - A_{100} = E_{110} - E_{100} \quad (2-40)$$

Para um cristal tetragonal como o Mn_2Sb , a energia de anisotropia cristalina é [29]:

$$E_k = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \cos^2 \alpha \cos^2 \beta \quad (2-41)$$

em que θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo tetragonal [001], e α e β são os ângulos com os outros dois eixos [010] e [100]. Dessa maneira temos:

$$E_{001} = K_0 \quad (2-42)$$

$$E_{100} = E_{010} = K_0 + K_1 + K_2 \quad (2-43)$$

$$E_{110} = K_0 + K_1 + K_2 + K_3/4 \quad (2-44)$$

$$E_{100} - E_{001} = K_1 + K_2 \quad (2-45)$$

$$E_{110} - E_{100} = K_3/4 \quad (2-46)$$

Para o nosso tratamento, usaremos as equações (2-45) e (2-46), porém com uma mudança de nomenclatura.

$$E_{100} - E_{001} = K_{eff} \quad (2-47)$$

$$E_{110} - E_{100} = K_{bas}/4 \quad (2-48)$$

Com K_{eff} sendo a constante anisotrópica uniaxial efetiva e K_{bas} a constante anisotrópica basal. A constante anisotrópica uniaxial K_u pode ser calculada como:

$$K_u = K_{eff} - K_f \quad (2-49)$$

na qual a energia de forma é dada pela equação (2-37).

A energia de troca e a energia de anisotropia magnetocristalina são alguns dos fatores que determinam a largura da parede de domínio. A seguir descreveremos a estrutura da parede de domínio e como essas duas energias determinam a sua largura.

2.4 PAREDE DE DOMÍNIO

A criação de domínios magnéticos ocorre para reduzir a energia magnetostática associada a um material magnético. Entre dois domínios magnéticos com magnetização espontânea em direções diferentes, existe uma interface chamada de parede de domínio. A Figura 2.8 mostra uma parede de domínio de 180° hipotética com espessura zero. Conforme apresentado na seção 2.1, a energia de troca de um ferromagneto é mínima apenas quando spins adjacentes são paralelos. Portanto, a parede de domínio da Figura 2.8, teria uma energia de troca muito grande devido aos spins adjacentes serem antiparalelos.

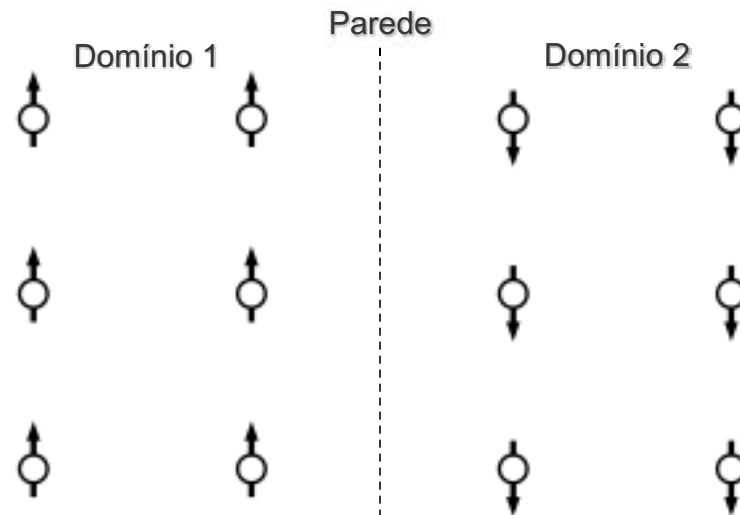


Figura 2.8 - Parede de domínio hipotética de 180° e espessura zero.

A energia de troca pode ser reduzida se permitirmos que a mudança de 180° na direção dos spins ocorra de maneira gradual, ao longo de N átomos, como pode ser observado na equação (2-19). Deste modo, o ângulo ϕ formado entre spins adjacentes, com valor médio de π/N , é menor que 180° . A Figura 2.9 mostra uma parede de domínio deste tipo, com $\phi = 30^\circ$.

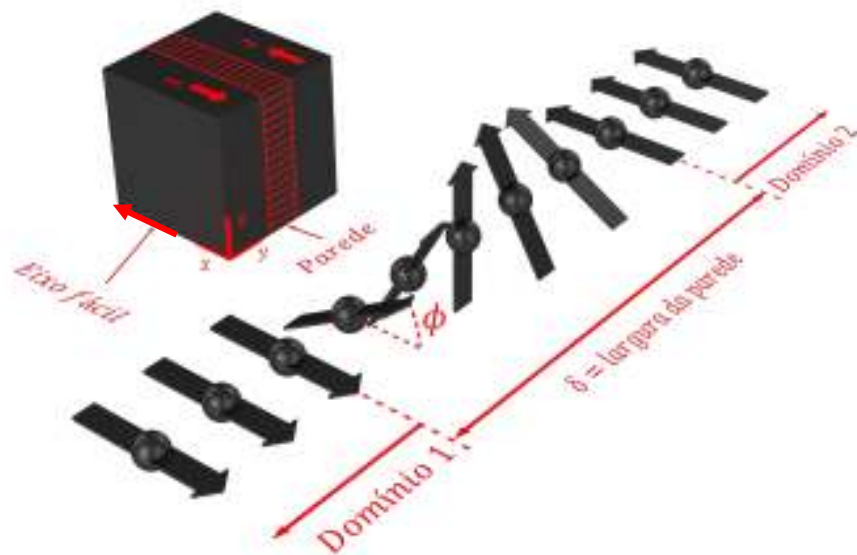


Figura 2.9 - Estrutura de uma parede de domínio de 180° com $\phi = 30^\circ$.

Os spins que estão na parede de domínio na Figura 2.9, estão apontando para fora da direção fácil e, portanto, a energia de anisotropia cristalina na parede é maior que nos domínios adjacentes. Enquanto que a energia de troca tende a criar uma parede de domínio o mais larga possível, de modo que o ângulo ϕ seja o menor possível, a energia de anisotropia tende a fazer uma parede fina, para diminuir o número de spins apontando para direções difíceis. O resultado desta competição, é que a parede de domínio magnético tem em geral, uma largura não nula e uma estrutura definida.

A largura da parede de domínio pode ser estimada com:

$$\delta_w = \pi \sqrt{A/K_u} \quad (2-50)$$

na qual, A é a constante de troca. Como foi mencionado na seção 2.1, a largura da parede de domínio relativa à espessura do filme é um dos parâmetros que determina se a magnetização do filme está toda no plano do filme ou possui componente fora dele.

Para filmes finos com anisotropia perpendicular ao plano do filme, define-se o fator de qualidade, $Q = -K_{eff}/K_f$. Para valores de $Q < 1$, é esperado que a magnetização dos filmes se localize totalmente no plano se a espessura do filme for menor do que duas vezes a largura da parede de domínio [21]. Caso contrário, espera-se que o material apresente um sistema de domínios do tipo listrado, com componentes da magnetização no plano e fora do plano como mostra a Figura 2.10. Para $Q > 1$, a magnetização fica totalmente perpendicular ao plano do filme.

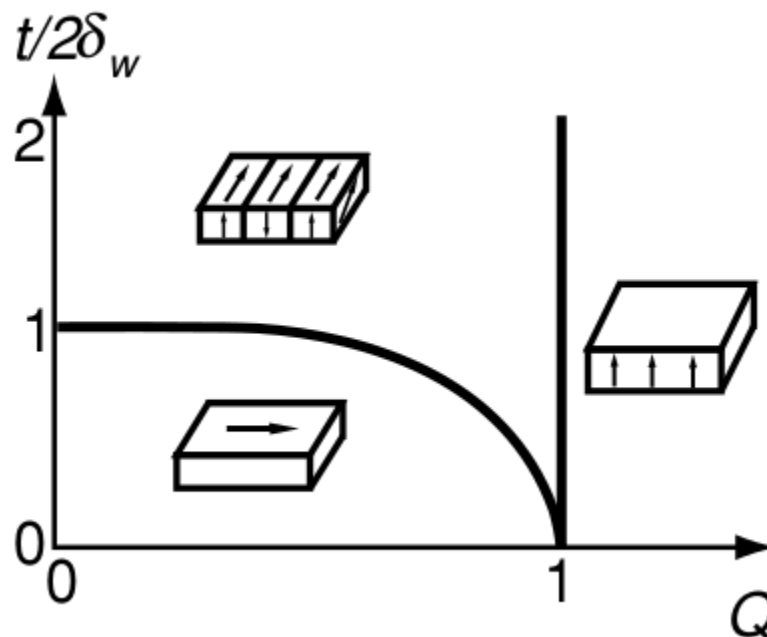


Figura 2.10 – Domínios magnéticos em um filme fino em função do fator de qualidade Q e da espessura t do filme [21].

A energia de anisotropia magnetocristalina pode ser encontrada experimentalmente a partir de ciclos de histerese magnética como foi mostrado na seção 2.3.5. A seguir, descrevemos de maneira geral a resposta da magnetização de um ferromagneto devido à aplicação de um campo magnético externo.

2.5 CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO

A característica prática essencial de qualquer ferromagneto, é a resposta irreversível e não-linear da magnetização \vec{M} para um campo magnético aplicado \vec{H} . A Figura 2.11 mostra um ciclo de histerese de um ferromagneto. Inicialmente, a curva sai de um estado desmagnetizado, em que $\vec{M} = 0$ e $\vec{H} = 0$. Neste estado desmagnetizado, as direções em que os domínios estão saturados estão distribuídas de modo que a magnetização total do material é nula. A direção da magnetização dentro do domínio é afetada pela estrutura cristalina (anisotropia cristalina) ou pela tensão no cristal (acoplamento magnetoelástico). A aplicação de um campo baixo, causa um deslocamento de paredes de domínio reversível, região (a) na Figura 2.11, e as variações correspondentes na magnetização também são reversíveis. Na região

(b), temos o deslocamento irreversível de paredes de domínio e, relacionado a isto, temos o mecanismo de magnetização irreversível mais importante em sólidos ordenados magneticamente. Neste ponto, se retiramos o campo magnético, a parede não voltará para sua posição original, e, conseqüentemente, a magnetização também não retornará para seu valor original.

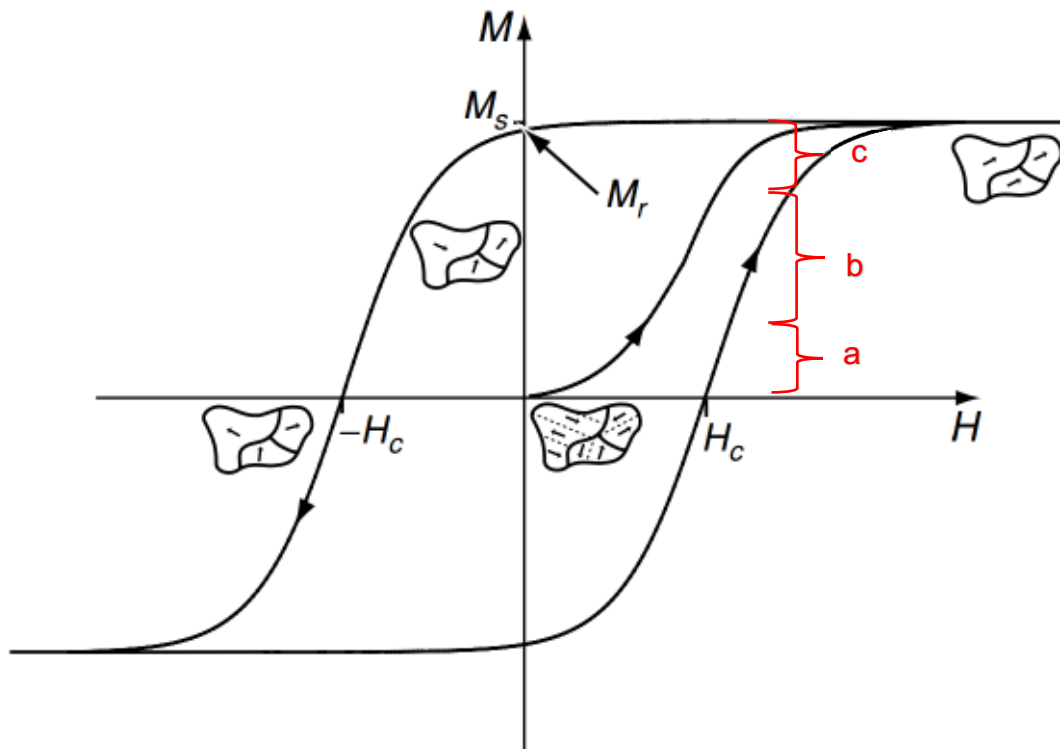


Figura 2.11 - Ciclo de histerese de um ferromagneto. M_s é a magnetização de saturação, M_r a magnetização de remanência e H_c o campo coercivo. Na região (a) temos o deslocamento reversível de paredes de domínio, na região (b) o deslocamento é irreversível e na região (c) temos a rotação reversível da direção de magnetização dos domínios. Adaptado de [21].

Na última região (c), temos a rotação reversível da magnetização dos domínios, que tende a se alinhar com \vec{H} . Devido ao aumento no grau de alinhamento dos momentos magnéticos dos domínios, a magnetização aumenta nesta região. Neste ponto, atingimos a magnetização de saturação M_s , em que todos os domínios estão alinhados com o campo \vec{H} . Se, a partir deste ponto, o campo \vec{H} for reduzido até zero, a magnetização terá um valor finito não-nulo, chamado de magnetização de remanência M_r . A magnetização só terá um valor nulo, quando o campo magnético chegar em um dado valor negativo, chamado de campo coercivo H_c . Como será visto na seção 5, as curvas de magnetização apresentadas neste trabalho não foram feitas

partindo de um estado desmagnetizado, portanto, as regiões a e b na Figura 2.11 serão tratadas como uma única região de movimento de paredes de domínio.

Como foi visto nas seções anteriores, a magnetização de um material pode ter direção preferencial. Portanto, a forma da curva de magnetização depende da direção do campo magnético em relação aos eixos do cristal, como pode ser observado na Figura 2.12, que mostra a curva de magnetização do Fe ao longo de três direções do cristal, e como será mostrado para o caso específico das amostras de FeGa estudadas neste trabalho e que estão apresentadas na Figura 5.6 da seção 5.

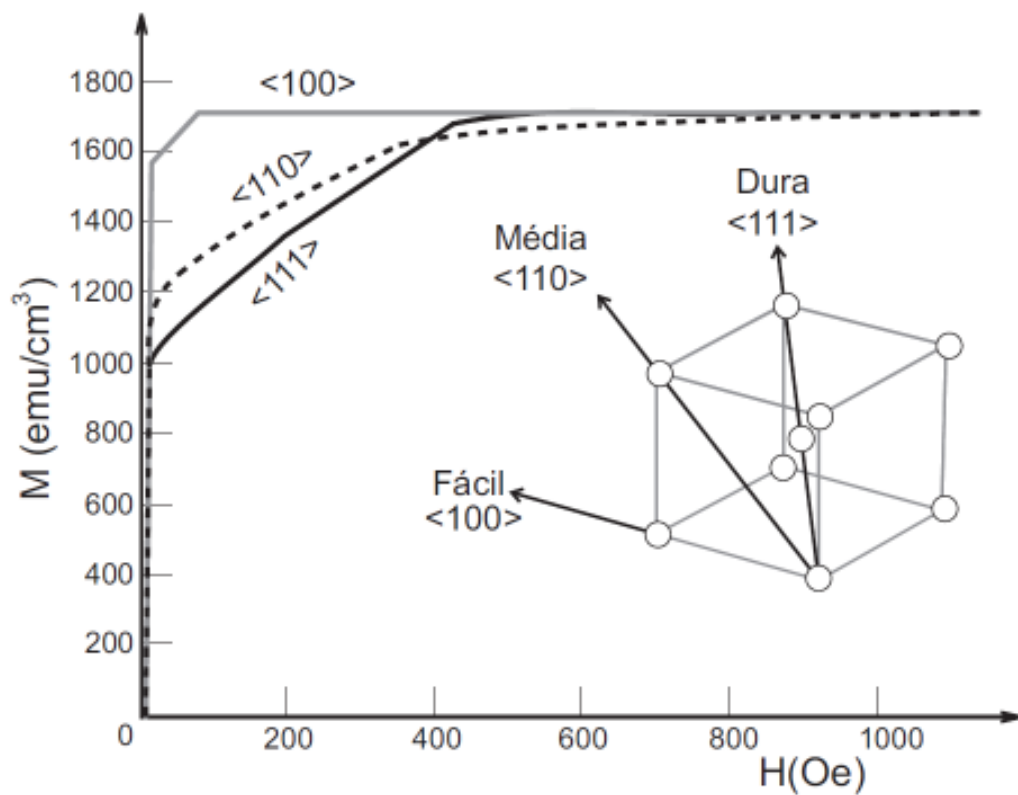


Figura 2.12 - Dependência da magnetização \vec{M} em função do campo magnético \vec{H} , aplicado ao longo de diferentes direções cristalográficas do Fe [23].

3 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A matéria é formada por nêutrons, partículas com carga nula, prótons, partículas pesadas com carga positiva, e elétrons, partículas leves e com carga negativa. Se temos N núcleos, temos um problema de N+ZN (em que Z é o número atômico do átomo) partículas interagindo eletromagneticamente. Este é um problema de muitos corpos que necessita da mecânica quântica para ser resolvido. A hamiltoniana para este sistema é:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i + \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i + \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (3-1)$$

A massa do elétron na posição \vec{r}_i é m_e , os núcleos têm massa M_i e estão em R_i . O primeiro termo é o operador energia cinética para os núcleos, e o segundo para os elétrons. Os outros termos são a interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons, entre elétrons e elétrons e entre núcleos e núcleos respectivamente. Para resolver este problema, são feitas aproximações em 3 níveis.

3.1 NÍVEL 1: A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Os núcleos são muito mais pesados e mais lentos que os elétrons, portanto, podemos considerar que os núcleos estão parados em posições fixas e os elétrons estão em equilíbrio instantâneo com eles. Deste modo os núcleos se reduzem a uma fonte de carga positiva, se tornando “externos” à nuvem eletrônica. Esta aproximação nos deixa com ZN partículas negativas interagindo e se movendo no potencial dos núcleos, que agora é externo.

A energia cinética dos núcleos é nula e sua energia potencial é meramente uma constante, portanto ficamos com a energia cinética dos elétrons \hat{T} , a energia potencial devido à interação elétron-elétron \hat{V} e a energia potencial dos elétrons no potencial dos núcleos \hat{V}_{ext} . Assim:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (3-2)$$

Na equação acima, é interessante notar que a energia cinética e potencial devido à interação elétron-elétron depende apenas do fato de estarmos lidando com muitos elétrons. Esses termos são independentes do tipo de sistema de muitos elétrons, ou seja, o tipo de átomos e a posição deles. As informações de tipo de átomos e suas respectivas posições são dadas por \hat{V}_{ext} .

3.2 NÍVEL 2: TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

O problema quântico de muitos corpos se tornou mais simples depois da aproximação de nível 1 (Born-Oppenheimer), porém o problema ainda está muito complicado para ser resolvido. Existem vários métodos para simplificar ainda mais o problema de forma a torná-lo tratável. Um método historicamente muito importante é o método de Hartree-Fock, usado muito em química quântica devido a boa performance para átomos e moléculas, mas este método não é muito preciso para sólidos.

3.2.1 TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

A teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) foi formalmente estabelecida em 1964 com dois teoremas de Hohenberg e Kohn [30]. A formulação tradicional dos dois teoremas é:

Primeiro: Existe uma correspondência única entre a densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ do sistema de muitos elétrons e o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, em que a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ determina de maneira unívoca o potencial sentido pelos elétrons $V_{ext}(\vec{r})$ (a menos de uma constante).

Segundo: Para N elétrons interagentes se movendo em um potencial $V_{ext}(\vec{r})$, a densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ minimiza o funcional:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3-3)$$

na qual o funcional de densidade de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ é universal para qualquer sistema de muitos elétrons.

O primeiro teorema nos diz que é possível encontrar um potencial externo único se for dado uma densidade do estado fundamental. A densidade contém toda a informação sobre um átomo, molécula ou sólido e, portanto, todas as quantidades observáveis podem ser recuperadas apenas da densidade de uma maneira única, ou seja, elas podem ser escritas como funcionais da densidade.

Se a densidade do estado fundamental for conhecida, a contribuição do potencial externo para a energia total pode ser calculada de maneira exata. Apesar de uma expressão explícita do funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ não ser conhecida, existe, a princípio, uma expressão para $F_{HK}[\rho]$ que pode ser usada para todo átomo, molécula ou sólido. Isso é possível por que $F_{HK}[\rho]$ não contém nenhuma informação sobre os núcleos e suas posições, é um funcional universal para qualquer sistema de muitos elétrons.

O segundo teorema torna possível usar o princípio variacional de Rayleigh-Ritz para achar a densidade do estado fundamental. Entre todas as infinitas possibilidades de densidade, a que minimizar $E[\rho]$ é a densidade do estado fundamental referente ao campo externo $V_{ext}(\vec{r})$. Isso só pode ser feito se for conhecido $F_{HK}[\rho]$ ou uma aproximação.

3.2.2 AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

As equações de Kohn-Sham, publicadas em 1965 [31], são procedimentos práticos para obter a densidade do estado fundamental e tornam o DFT uma ferramenta prática. O funcional de energia para a hamiltoniana exata $E_e[\rho]$ é:

$$E_e = T + V \quad (3-4)$$

Aqui T e V são os funcionais exatos para a energia cinética e potencial elétron-elétron. A contribuição de correlação é definida como:

$$V_c = T - T_0 \quad (3-5)$$

em que T_0 é o funcional para a energia cinética dos elétrons não interagentes de um gás de elétrons. A contribuição de troca por sua vez, é definida em função da contribuição de Hartree V_H [32]:

$$V_x = V - V_H \quad (3-6)$$

Assim, podemos escrever o funcional de Hohenberg-Kohn como:

$$F_{HK} = T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}} \quad (3-7)$$

na qual V_{xc} é o funcional de energia de correlação-troca. Se assumirmos que conhecemos V_{xc} , podemos escrever o funcional de energia para um gás clássico de elétrons não interagentes, sujeitos a dois potenciais externos, um devido aos núcleos e outro dos efeitos de troca e correlação.

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (3-8)$$

E a hamiltoniana correspondente, chamada de hamiltoniana de Kohn-Sham, é dada por:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (3-9)$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (3-10)$$

na qual o potencial de correlação-troca é dado pela derivada do funcional

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3-11)$$

Finalmente, o teorema de Kohn Sham pode ser formulado:

A densidade do estado fundamental exata $\rho(\vec{r})$ de um sistema de N elétrons é

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (3-12)$$

na qual as funções de onda para uma partícula $\phi_i(\vec{r})$, chamadas de orbitais de Kohn-Sham, são as N soluções de menor energia para a equação de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3-13)$$

em que ϵ_i é a energia orbital correspondente ao orbital de Kohn-Sham ϕ_i .

Deste modo, para encontrar a densidade do estado fundamental, não é mais preciso usar o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, basta resolver equações parecidas com a equação de Schrödinger para uma partícula não interagente.

Ambos os operadores, de Hartree V_H e de correlação-troca V_{xc} , dependem da densidade $\rho(\vec{r})$, que por sua vez depende de ϕ_i que são procurados. Isto significa que estamos lidando com um problema auto consistente: as soluções ϕ_i determinam a equação original (V_H e V_{xc} em H_{KS}), e a equação não pode ser escrita e resolvida antes de sua solução ser conhecida. Para resolver este paradoxo, um processo iterativo é empregado. Uma densidade inicial ρ_0 é imposta, e o hamiltoniano H_{KS1} é construído com isso. O problema de autovalor é resolvido e resulta em um conjunto de ϕ_1 , de onde se pode derivar a densidade ρ_1 . Se ρ_1 for diferente de ρ_0 , ρ_1 será usado para construir H_{KS2} que vai resultar em um ρ_2 e assim por diante. O procedimento é feito de tal maneira, que esta série vai convergir para uma densidade ρ_f que vai gerar um H_{KSf} que produz uma solução ρ_f novamente. Esta densidade final é, então, consistente com a hamiltoniana.

3.2.3 O FUNCIONAL DE CORRELAÇÃO-TROCA

No esquema de Kohn-Sham descrito acima, a menos da aproximação de Born-Oppenheimer nenhuma outra aproximação foi usada. Porém o funcional de correlação-troca ainda é desconhecido.

Uma aproximação amplamente usada, chamada de *aproximação de densidade local* (LDA, do inglês Local Density Approximation), postula que o funcional de correlação-troca é escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3-14)$$

A função $\epsilon_{xc}(\rho)$ para um gás de elétrons homogêneo é numericamente conhecida. O que este postulado diz, é que a energia de correlação-troca devido a uma certa densidade $\rho(\vec{r})$ depende apenas da densidade eletrônica local. Muitas abordagens podem produzir aproximações para a energia de correlação-troca. As aproximações de densidade local mais bem-sucedidas são aquelas derivadas do modelo de um gás de elétrons homogêneo. Neste sistema os elétrons estão sujeitos a um potencial externo constante e assim a densidade de carga é constante.

O próximo passo para melhorar a aproximação LDA, é fazer com que a contribuição de cada ponto do espaço não dependa apenas da densidade local, mas também do gradiente de densidade. Essa aproximação se chama *aproximação de gradiente generalizado* (GGA, do inglês Generalized Gradient Approximation)

3.3 NIVEL 3: RESOLVENDO AS EQUAÇÕES

O resultado dessas aproximações, é um conjunto infinito de equações de um elétron do seguinte tipo:

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right)}_{\hat{H}_{sp}} \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (3-15)$$

Chamamos \hat{H}_{sp} de hamiltoniana para uma partícula, V_α é o operador de correlação-troca para DFT, m é um inteiro que conta os membros do conjunto e ϕ_m são os orbitais de Kohn-Sham. Efeitos de troca e correlação são tratados com aproximações. Resolver as equações, na maioria dos métodos, quer dizer que queremos encontrar os coeficientes c_p^m necessários para expressar ϕ_m num dado conjunto de bases ϕ_p^b :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (3-16)$$

As funções de onda ϕ_m pertencem a um espaço de funções que tem dimensão infinita, portanto, P é em princípio, infinito. Na prática, é escolhido um conjunto de bases de funções limitado. Este conjunto limitado nunca será capaz de descrever ϕ_m de maneira exata, mas pode-se escolher uma base que gere uma função que seja “próxima” a ϕ_m .

Quanto maior for P , melhor é a aproximação, mas em contrapartida, maior será o tempo de computação. Se as funções da base forem similares à ϕ_m , serão necessárias poucas funções para descrever a função de onda, tornando P pequeno. Este conjunto de bases é categorizado como *eficiente*. Porém, isto implica que a resposta do problema é praticamente conhecida antes de resolvê-lo, e uma base dessas não poderia ser muito geral. Para alguns problemas, essa base vai convergir na solução rapidamente mas para outros, não vai descrever de forma apropriada as autofunções. Essas aproximações carregam muitas propriedades da função de base e a base é categorizada como *tendenciosa*. Portanto, queremos uma base que seja eficiente e não tendenciosa [32]. Utilizaremos o método descrito a seguir.

3.3.1 MÉTODO LINEARIZADO DE ONDAS PLANAS AUMENTADAS DE POTENCIAL TOTAL (FP-LAPW)

Na região longe dos núcleos, os elétrons se comportam como se estivessem quase livres, e são descritos por ondas planas. Próximo dos núcleos, os elétrons se comportam como se estivessem em um átomo livre, e são melhor descritos por funções do tipo atômicas. Portanto dividimos o espaço em duas partes: 1) esferas centradas em cada átomo (região *muffin tin*¹), com um conjunto de base usando a equação de Schrödinger radial e 2) o espaço restante fora dessas esferas, chamado de *região intersticial*, descritas com um conjunto de base de ondas planas, como mostra a Figura 3.1. É necessário que a função de onda seja contínua na fronteira entre a região *muffin tin* e a região intersticial. Essa técnica é chamada de método de ondas planas aumentadas (APW, do inglês *augmented plane-wave*).

1 – Usamos a denominação técnica em língua inglesa por falta de tradução que a descreva adequadamente em língua portuguesa

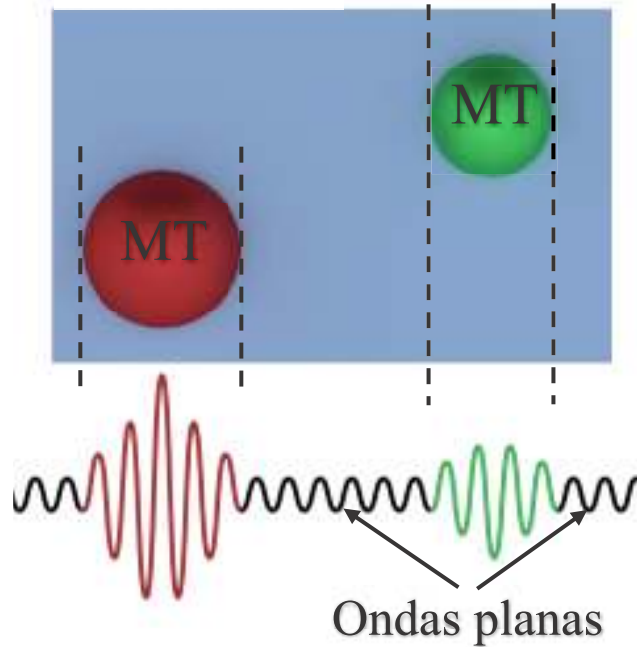


Figura 3.1 – Divisão do espaço atômico em regiões esféricas (MT - Muffin Tin), descritas por um conjunto de base usando a equação de Schrödinger, radial e a região intersticial descrita por um conjunto de base de ondas planas.

No método linearizado de ondas planas aumentadas (LAPW, do inglês *linearized augmented plane-wave method*), a base de funções dentro da região esférica é uma combinação linear das funções radiais e de suas derivadas em relação a energia.

A maioria dos métodos de aplicação de APW e LAPW usam aproximações de forma no potencial usado na hamiltoniana. Tipicamente, o potencial na célula unitária $V(\mathbf{r})$ é aproximado por $V_0(\mathbf{r})$,

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_I^0 = \text{const.} & \text{região intersticial} \\ V_E^0(r) & \text{muffin tin} \end{cases} \quad (3-17)$$

na qual usa-se um potencial constante na região intersticial e um potencial com simetria esférica dentro do muffin tin.

O método LAPW produz resultados precisos para sistemas metálicos, porém é difícil justificar a aproximação de forma para cristais com estruturas mais abertas. No

método linearizado de ondas planas aumentadas de potencial total (FP-LAPW, do inglês full-potential linearized augmented plane-wave method), desenvolvido por Hamann e Wimmer [33] [34], qualquer aproximação (na região intersticial e dentro do muffin tin) é retirada. Essa generalização é conseguida com a inclusão de um termo não-esférico na região muffin tin e um termo não-constante na região intersticial.

Neste trabalho, utilizaremos o método FP-LAPW como implementado no código ELK [35] para determinar as propriedades magnéticas dos filmes de FeGa e correlacionar com os dados experimentais. A seguir, apresentamos os métodos experimentais utilizados em nossos estudos.

4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 CRESCIMENTO

As amostras foram crescidas por nossos colaboradores franceses do *Institut des NanoSciences de Paris* [36] e encontram-se disponíveis em nossos laboratórios. Os filmes de FeGa foram crescidos pela técnica de epitaxia por feixes moleculares (MBE – *molecular beam epitaxy*). De maneira simplificada a técnica MBE consiste de células de efusão e um substrato dentro de uma câmara de ultra alto vácuo ($< 10^{-9}$ torr), como mostra a Figura 4.1-a. As células de efusão contêm o material a ser depositado e são aquecidas gerando um feixe molecular. Os feixes atingem o substrato dando-se início ao crescimento. Dois parâmetros importantes que devem ser notados são: a temperatura do substrato, que influencia na mobilidade de difusão das partículas que chegam no substrato, e a temperatura das células de efusão, que influencia na estequiometria dos filmes depositados.

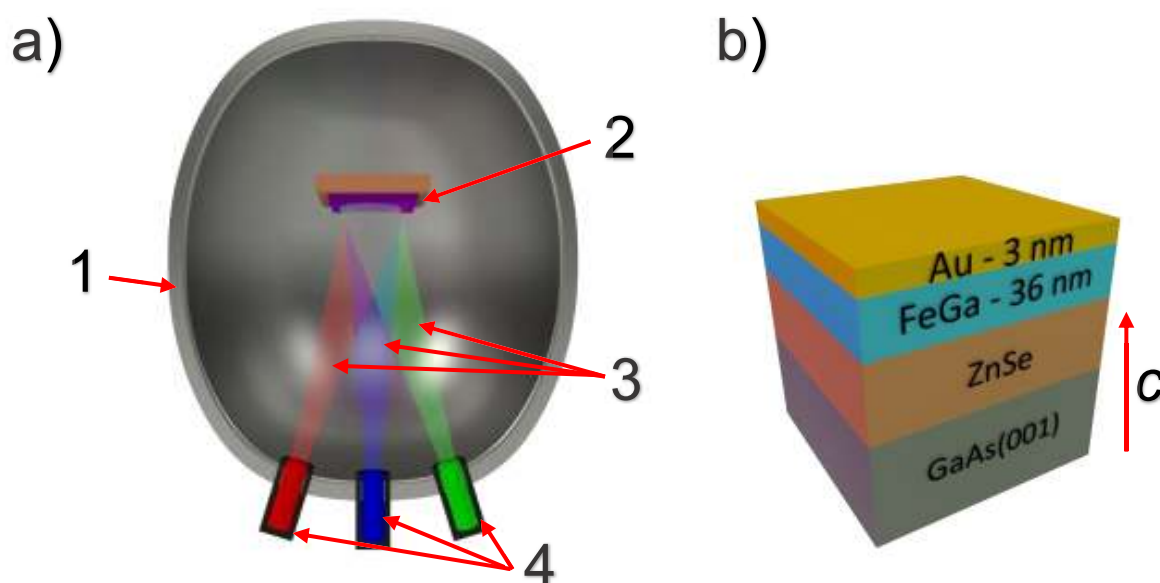


Figura 4.1 – (a) – Câmara MBE, mostrando a câmara de ultra alto vácuo (1), substrato (2), feixes moleculares (3) e células de efusão (4); (b) – Estrutura das amostras estudadas neste trabalho destacando o parâmetro de rede perpendicular ao plano do filme c .

O crescimento iniciou-se a partir da superfície terminada em Zn reconstruída $c(2 \times 2)$ de uma camada tampão de ZnSe (20 nm) crescida sobre substratos de GaAs(001) [15] [37], como mostra a Figura 4.1-b. A camada de ZnSe é utilizada como

uma barreira que impede a reação química interfacial entre Fe e GaAs [38]. Durante o crescimento das amostras as pressões parciais de Ga e Fe na câmara MBE foram mantidas constantes, resultando em amostras com 15% e 30 % de Ga, bem como a espessura nominal final dos filmes em 36 nm. Os filmes foram cobertos com uma camada protetora de ouro de 3 nm de espessura. Outro parâmetro variado foi a temperatura do substrato (T_s). Foram crescidas amostras com $T_s = 180^\circ\text{C}$ sem recozimento e com recozimento por uma hora em 320°C e amostras com $T_s = 320^\circ\text{C}$ (Tabela 1). Em trabalho publicado por nossos colaboradores foi explorado o efeito estrutural devido à variação da proporção de Ga nos filmes [15].

Tabela 1 - Temperatura de crescimento, recozimento e estequiometria das amostras. A nomenclatura empregada é: B- baixa temperatura de crescimento (180°C); A – alta temperatura de crescimento (320°C); B-R – baixa temperatura de crescimento (180°C) e recozida (320°C). Os subscritos 15 e 30 se referem às amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.

Amostra	Temperatura do substrato (T_s) ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de recozimento - 1h ($^\circ\text{C}$)	Temperatura do Fe ($^\circ\text{C}$)	Temperatura do Ga ($^\circ\text{C}$)	Estequiometria $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$
B-R ₁₅	180	320	1420	725	$14\% < x < 15\%$
A ₁₅	320	---	1420	725	$14\% < x < 15\%$
B ₁₅	180	---	1420	725	$14\% < x < 15\%$
A ₃₀	320	---	1420	740	$29\% < x < 30\%$
B-R ₃₀	180	320	1420	740	$29\% < x < 30\%$

A Figura 4.2 apresenta o efeito da introdução de Ga na rede cristalina do Fe. Quando o Ga é inserido na rede cúbica de corpo centrado do $\alpha\text{-Fe}$, ele pode induzir diferentes estruturas cristalinas, Figura 4.2, incluindo a fase quimicamente desordenada do tipo A_2 , e fases ordenadas do tipo DO_{19} , DO_3 , B_2 e L_{12} . De acordo com dados experimentais publicados anteriormente [15], os filmes epitaxiais apresentados neste trabalho têm uma estrutura do tipo B_2 .

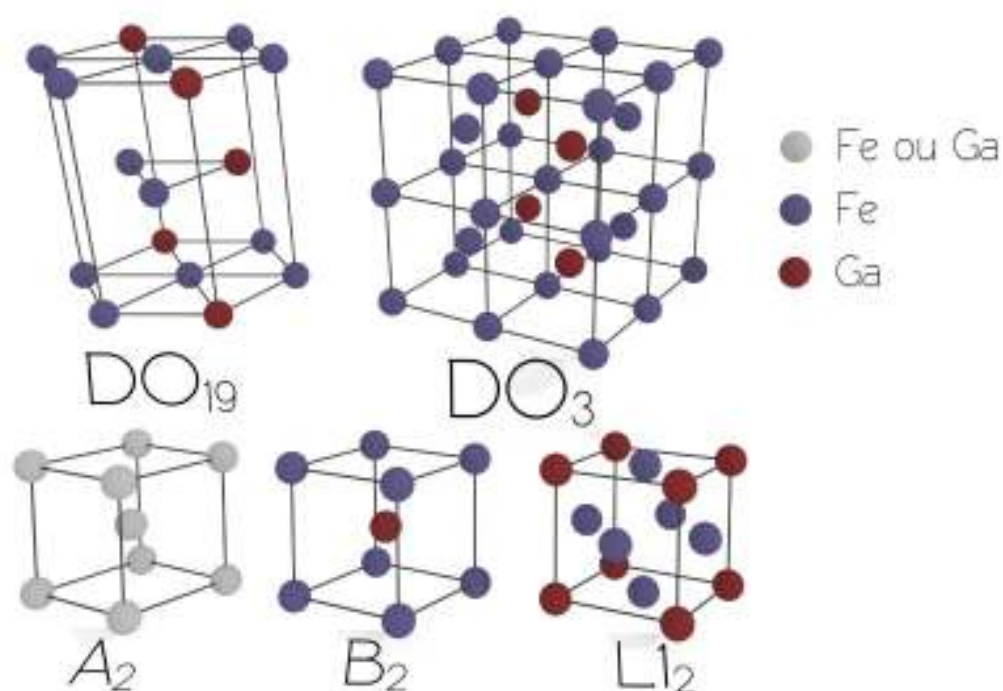


Figura 4.2 - Diferentes estruturas cristalinas induzidas pela inserção de Ga na rede bcc do Fe.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de difração de raios-X foram feitas em um Difratorômetro de Raios-X da Shimadzu (XRD – 7000) com radiação Cu-K α e geometria θ -2 θ . O experimento foi realizado em cinco amostras de FeGa, com estequiometrias e temperaturas de crescimento diferentes como apresentado na Tabela 1. Também foi feita difração de raios-X no porta-amostras (uma lâmina de vidro) e na fita adesiva usada para colar a amostra durante as medidas. Essas medidas permitiram verificar a contribuição do vidro e da fita adesiva.

Um experimento de difração de raios-X envolve a criação da radiação com comprimento de onda na faixa de raios-X e a interação desta radiação com o material sob estudo gerando os padrões de difração que podem ser analisados para obter, por exemplo, o espaçamento entre planos atômicos. Radiações no comprimento de onda dos raios-X são produzidas bombardeando-se um alvo metálico, geralmente cobre, com um feixe de elétrons emitido de um filamento aquecido, usualmente de tungstênio. O feixe incidente vai ionizar os elétrons da camada K (1s) dos átomos do alvo. Os elétrons ionizados deixam vacâncias que são preenchidas por elétrons da

camada L (2p) ou da camada M (3p), o resultado é a emissão de raios-X, dando origem as linhas K_α e K_β , respectivamente, como mostra a Figura 4.3. A linha K_α é um dubleto, com uma pequena diferença de energia provinda da energia de interação spin-orbita.

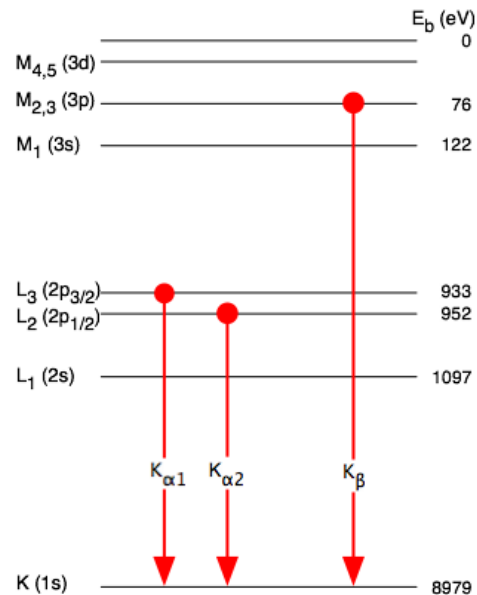


Figura 4.3 - Níveis atômicos envolvidos nas emissões K_α e K_β do cobre.

Para ocorrer a difração de raios-X, é necessário que o feixe de raios-X incida em um material cujos átomos estejam ordenados de maneira periódica, e que a distância entre os átomos seja próxima do comprimento de onda do feixe incidente, como mostra a Figura 4.4.

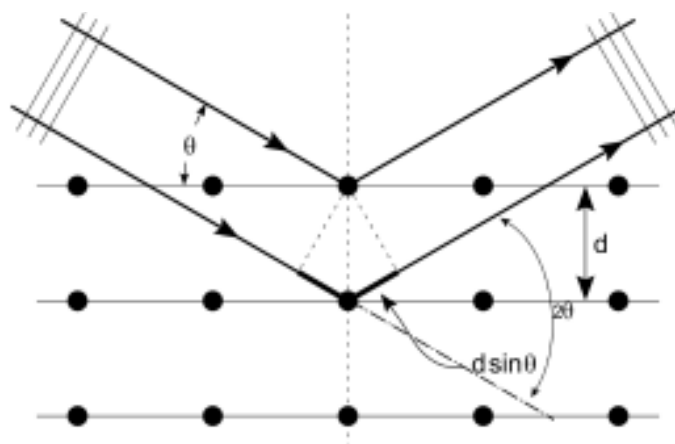


Figura 4.4 - O feixe incidente vem da esquerda, sendo espalhado pelos elétrons em cada átomo. Se os átomos estiverem ordenados simetricamente com uma distância d entre os planos atômicos, teremos uma diferença de caminho dos feixes dada por $2d \sin \theta$, na qual θ é o ângulo entre o feixe e o plano da amostra.

Os feixes de raios-X que foram difratados pelos planos atômicos do material sofrem interferência destrutiva e construtiva. Para ocorrer interferência construtiva, é preciso que a diferença de caminho entre os feixes seja igual a um múltiplo inteiro n do comprimento de onda λ . Assim, temos a lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4-1)$$

Portanto, cada pico no difratograma indica que a condição de Bragg foi satisfeita naquele ângulo θ . E a partir deste ângulo, podemos calcular o espaçamento interplanar d se o comprimento de onda λ for conhecido. Essa distância interplanar é, no nosso caso, o eixo c da estrutura cristalina.

4.3 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE

As caracterizações magnéticas foram feitas utilizando-se um PPMS EverCool II, do inglês *Physical Property Measurement System*, fabricado pela Quantum Design. A plataforma de medidas PPMS possibilita medir diversos parâmetros, como momento magnético, susceptibilidade magnética, resistência elétrica e magnetorresistividade em temperaturas que variam de 1,8K até 400K e campos magnéticos que vão até ± 9 Tesla. Para medir parâmetros físicos específicos como a magnetização de um material, opções de medidas apropriadas podem ser instaladas no sistema principal, como o magnetômetro de amostra vibrante (VSM - Vibrating Sample Magnetometer).

O VSM consegue fazer a medida de magnetização, vibrando a amostra próximo de uma bobina de detecção e sincronicamente detectando a tensão induzida. Como mostra a Figura 4.5, a amostra é presa em uma vareta de quartzo que oscila senoidalmente. O centro de vibração é posicionado no centro vertical das bobinas de detecção.

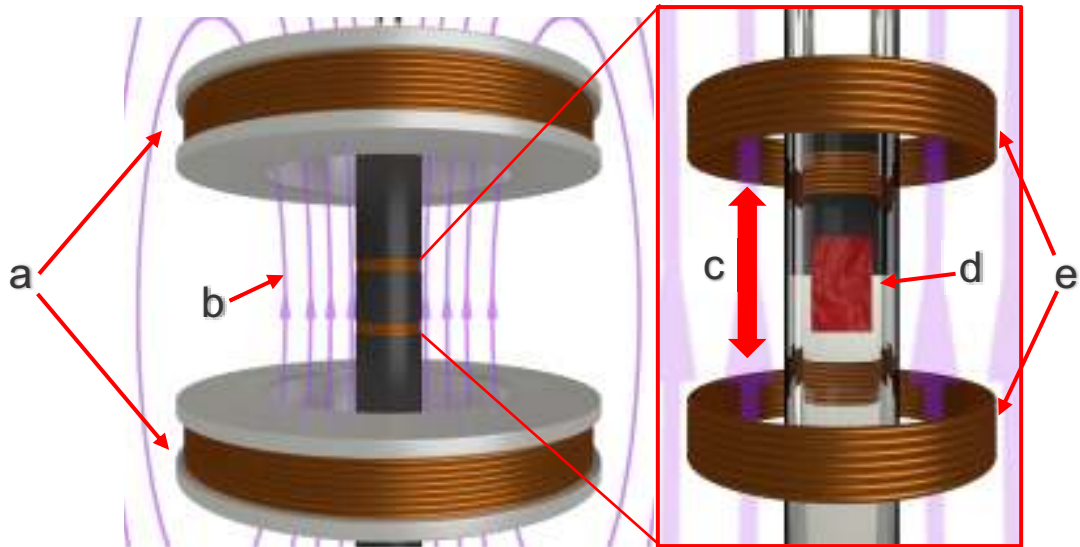


Figura 4.5 - Configuração de detecção do VSM mostrando: (a) – eletroímãs supercondutores para gerar o campo magnético; (b) – linhas de campo magnético; (c) – direção de vibração da amostra; (d) – amostra; (e) – bobinas de detecção.

Um par de bobinas supercondutoras gera um campo magnético uniforme na região de medida e que induz uma magnetização na amostra. A vibração da amostra cria uma variação de fluxo magnético nas bobinas de detecção, que por sua vez induz uma tensão V_{bobina} nessas bobinas que é proporcional ao momento magnético da amostra. A dependência temporal desta tensão é dada pela equação (4-2):

$$V_{bobina} = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d\Phi}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (4-2)$$

em que Φ é o fluxo magnético agindo nas bobinas de detecção, z é a posição vertical da amostra em relação à bobina e t é o tempo. No caso de uma oscilação senoidal, a tensão é dada pela equação (4-3) :

$$V_{bobina} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (4-3)$$

na qual C é a constante de acoplamento indutivo entre as bobinas, m é o momento magnético da amostra, A é a amplitude de oscilação e f a frequência de oscilação. A amplitude e frequência de oscilação são os parâmetros que podem alterar os valores absolutos de momentos magnéticos detectados. Para as nossas medidas utilizamos

os padrões do sistema PPMS EverCool II que foi calibrado com $f = 40 \text{ Hz}$ e $A = 2 \text{ mm}$ usando uma amostra padrão de Pd fornecida pelo fabricante do equipamento.

Alguns cuidados adicionais são necessários para a análise correta dos dados. Os valores de momento magnético devem ser corrigidos de acordo com a geometria das amostras com relação às bobinas de detecção e os valores de campo magnético devem ser corrigidos de acordo com os valores de campo residual nas bobinas supercondutoras. Ambas correções foram realizadas utilizando-se as recomendações e caracterizações padrões fornecidas pelo fabricante do equipamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizadas medidas de difração de raios-X nas cinco amostras usando a radiação Cu-K α . Na Figura 5.1 temos uma representação da célula unitária do tipo B₂ com distorção tetragonal no eixo *c*.

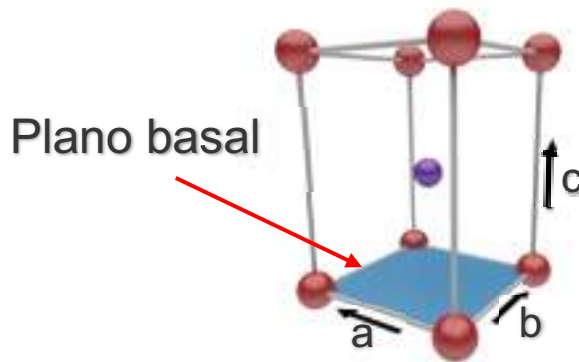


Figura 5.1 – Célula unitária do tipo B₂ com distorção tetragonal mostrando os parâmetros de rede *a*, *b* e *c* e o plano basal. Os átomos de Fe estão representados em vermelho; e em roxo o átomo de Ga. Na figura, a distorção no eixo *c* foi exagerada para facilitar a visualização.

A Figura 5.2 destaca a contribuição do porta-amostra e da fita adesiva. Também estão identificados os picos referentes ao substrato (GaAs), camada tampão (buffer-layer) (ZnSe) e a camada protetora de ouro (Au). O pico referente à camada de ouro é mais alargado devido à sua espessura muito fina (~3 nm). A explicação desse alargamento do pico, vem das equações de Laue [39], de onde é possível deduzir uma equação aproximada para a largura meia altura ε do pico de difração:

$$\varepsilon \approx \sqrt{\left(\frac{\log 2}{\pi}\right)} \frac{\lambda}{D \cos \theta_B} \quad (5-1)$$

em que θ_B é o ângulo de espalhamento do feixe de raios-X, *D* é a dimensão linear média do cristal e λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X. Da equação acima fica evidente que quanto menor for o tamanho do cristal, maior será a largura meia altura.

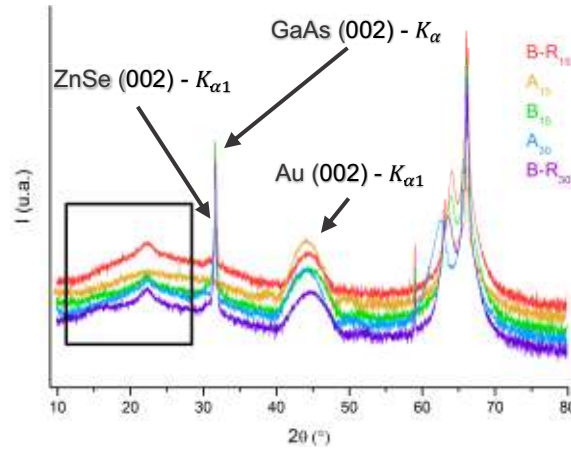


Figura 5.2 - Difratoograma das cinco amostras, crescidas em alta temperatura (A), em baixa temperatura (B) e em baixa temperatura e recozida (B-R). A região em destaque (quadrado em preto) refere-se à contribuição do porta-amostra e da fita adesiva usada para colar a amostra. Os subscritos 15 e 30 se referem as amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.

A região entre $2\theta = 58^\circ$ e $2\theta = 68^\circ$ está destacada na Figura 5.3. Nela, podemos ver os picos do substrato, camada tampão e do FeGa. De modo geral, os picos de difração do FeGa apresentam uma diferença considerável em suas posições indicando espaçamentos interplanares diferentes na direção do eixo c (parâmetro de rede perpendicular ao plano basal da célula tetragonal). A razão c/a , em que a é o parâmetro de rede no plano basal, é alterada pela composição de Ga e pela relaxação da estrutura cristalina devido ao recozimento, como pode ser visto na Tabela 2.

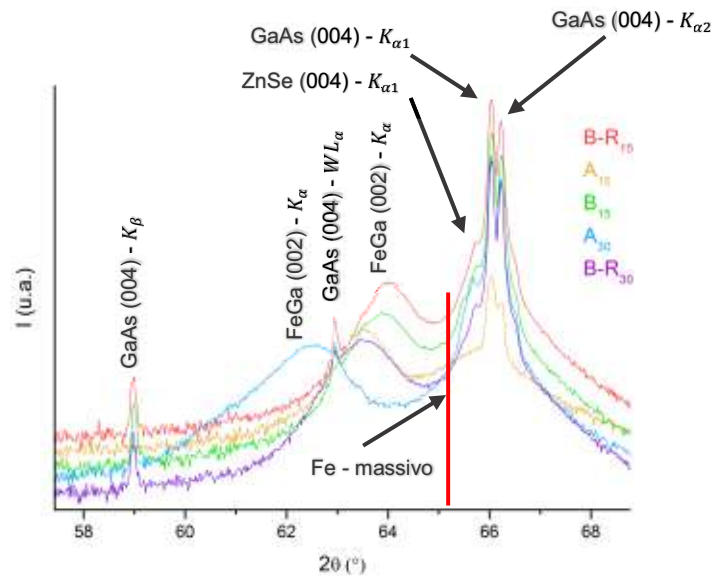


Figura 5.3 - Região do difratograma mostrando os picos de difração do substrato (GaAs), camada tampão (ZnSe) e do filme depositado (FeGa). As amostras foram crescidas em alta temperatura (A), em baixa temperatura (B) e em baixa temperatura e recozida (B-R). Os subscritos 15 e 30 se referem as amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente

Segundo nossos colaboradores, o parâmetro de rede a do plano basal fica praticamente inalterado nos filmes sob estudo [15]. Os picos referentes ao eixo c do FeGa na Figura 5.3 tem um perfil mais alargado, porém, a espessura do filme não é fina o suficiente para causar este efeito. Neste caso, esse alargamento do pico pode ter origem na tensão no FeGa induzida pela camada tampão. A Figura 5.4 mostra um esquema para facilitar a visualização deste efeito. Os parâmetros de rede do FeGa e do ZnSe são pouco diferentes, portanto, os parâmetros a e b do FeGa sofrem pequenas distorções, praticamente negligenciáveis neste caso, para que as duas redes se encaixem. Isso causa um vínculo entre substrato e filme que impede o filme de se relaxar para quaisquer parâmetros de rede no plano basal que minimizem sua energia. A inserção de Ga na rede bcc do Fe causa uma deformação tetragonal como evidenciado na Figura 5.3 e Tabela 2. A estrutura do FeGa relaxa conforme a distância aumenta a partir da camada tampão fazendo com que os eixos a e b do plano basal tenham maior liberdade para se relaxarem, o que pode induzir uma variação no parâmetro c em função dessa distância, alargando os picos de difração.

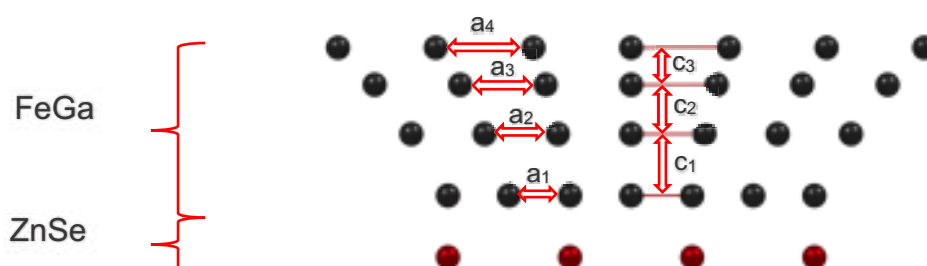


Figura 5.4 – Representação da relaxação da estrutura do FeGa em função da distância com a camada tampão em que $c_1 > c_2 > c_3$ e $a_4 > a_3 > a_2 > a_1$. As variações de a e c estão exageradas para facilitar a visualização.

Os valores normalizados da largura à meia altura dos picos do FeGa na Figura 5.3 estão apresentados na Tabela 2. Pode-se notar que as amostras que foram recozidas apresentam uma largura à meia altura menor do que as que foram apenas crescidas em alta temperatura, e a adição de Ga alarga os picos. Isto indica que os parâmetros de rede a e b no plano basal relaxam mais nas amostras que não foram recozidas quando comparadas com as outras. Essa relaxação também é maior para amostras com maior quantidade de Ga quando comparadas com as amostras com mesmas condições de crescimento, mas com estequiometrias diferentes.

Tabela 2 – Valores normalizados da largura à meia altura dos picos de difração de raios-X do FeGa e razão c/a.

Amostra	Largura à meia altura (graus)	Razão c/a
B-R ₁₅	0,53	1,014
A ₁₅	0,57	1,021
B ₁₅	0,69	1,016
A ₃₀	1	1,036
B-R ₃₀	0,78	1,022

A Figura 5.5 mostra a dependência do eixo cristalográfico c , em função das condições de crescimento. Em acordo com dados experimentais publicados anteriormente [15], nossos filmes finos monocristalinos com orientação (001), apresentam uma forte distorção tetragonal induzida pelo Ga, com estrutura do tipo B2. Segundo a referência [15], os filmes conservam os parâmetros de rede do Fe ($a=0,2865$ nm) no plano para $0 < x < 35$. Esta distorção tetragonal não usual é atribuída ao ordenamento de baixo alcance de pares Ga-Ga ao longo da direção de crescimento [001]. Também podemos notar, comparando as amostras que foram crescidas sob as mesmas condições na Figura 5.5, que o eixo c aumenta com a composição de gálio na liga e, comparando a amostra B-R₁₅ com a B-R₃₀, notamos que a estrutura relaxa com o recozimento.

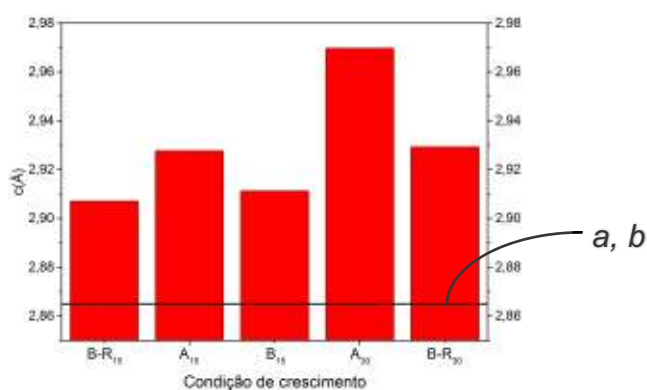


Figura 5.5 – Dependência do eixo tetragonal, ou seja, o eixo c em função das condições de crescimento. Na figura está evidenciada a diferença entre o eixo c e os eixos a e b (linha preta horizontal). As amostras foram crescidas em baixa temperatura e recozidas (B-R), em baixa temperatura (B) e alta temperatura (A). Os subscritos 15 e 30 se referem as amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.

Com o intuito de verificar as influências da composição de Ga e da distorção tetragonal nas propriedades magnéticas dos filmes FeGa, foram feitas medidas de magnetização $M(H)$ em temperatura ambiente com o campo magnético aplicado no plano dos filmes, direções [110] e [100], e perpendicular ao plano dos filmes na direção

[001]. A Figura 5.6 mostra as medidas nas direções [100] e [001]. Podemos notar que para as medidas realizadas com campo magnético aplicado no plano e perpendicular ao plano dos filmes, a área entre estas curvas é menor para as amostras com 30% de Ga quando comparada com as amostras com 15% de Ga crescidas nas mesmas condições. Essa diferença pode ser observada nos valores da constante anisotrópica uniaxial na Tabela 3.

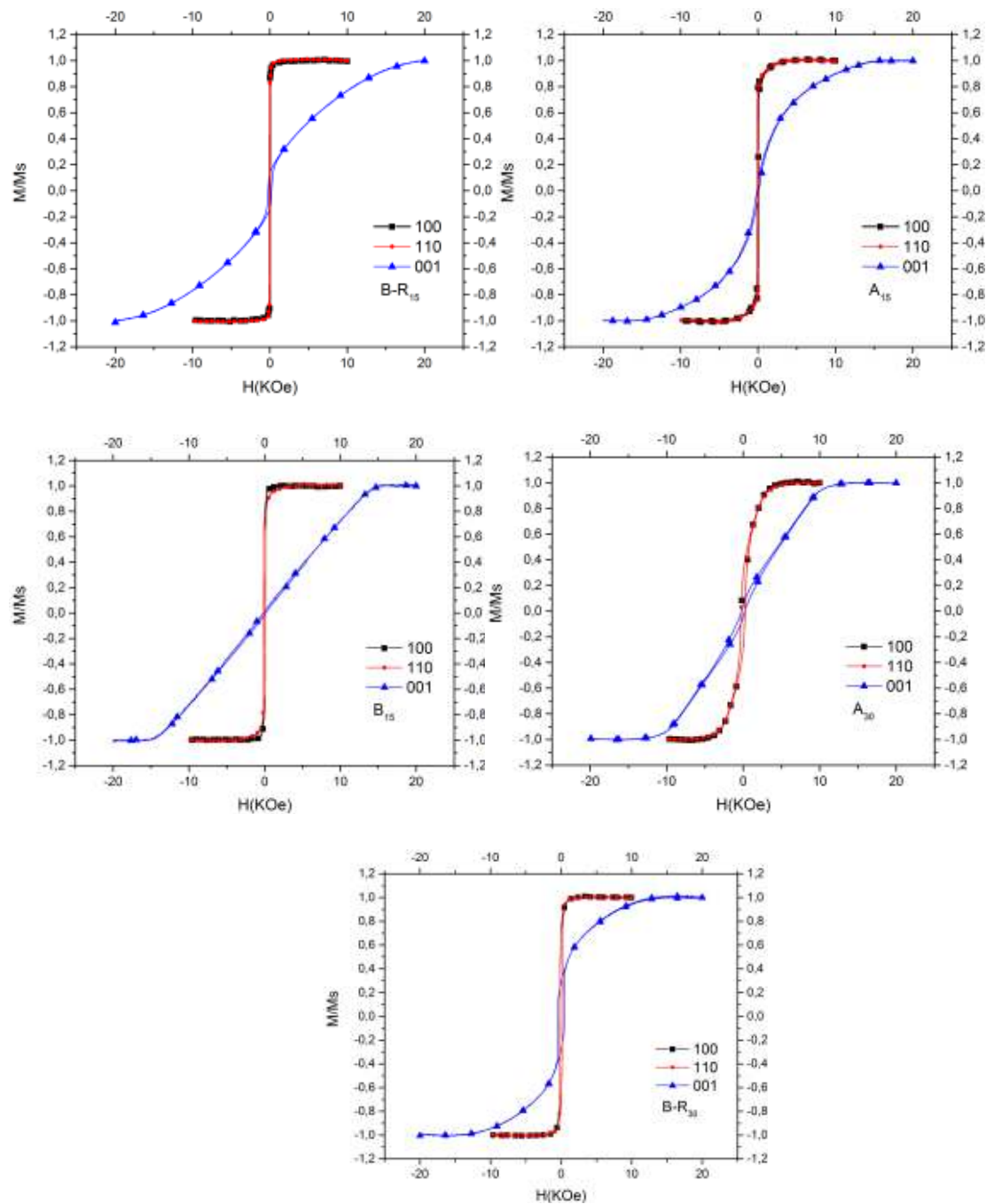


Figura 5.6 - Curvas de magnetização normalizada em função do campo aplicado, no plano e fora do plano, feitas em temperatura ambiente. As condições de crescimento e estequiometrias estão indicadas nas figuras, em que os subscritos 15 e 30 se referem às amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.

Como foi visto na seção 2.5, a magnetização pode mudar devido a ambos o movimento das paredes de domínio e à rotação de domínio. Podemos observar, na linearidade na região entre -10 KOe e +10 KOe, que as amostras B₁₅ e A₃₀ apresentam uma variação de magnetização devido principalmente à rotação de domínios. Já as amostras A₁₅, B-R₁₅ e B-R₃₀ apresentam variação da magnetização devido à uma mistura da rotação de domínios magnéticos e do movimento de paredes de domínio, o que é indicado pela forma mais arredondada das curvas.

A energia necessária para magnetizar a amostra foi obtida calculando-se as áreas entre a curva de magnetização e o eixo Y como indicado na Figura 2.7. Usando as equações (2-47), (2-48) e (2-49), foram obtidas as constantes anisotrópicas uniaxiais K_u e basais K_{bas} , mostradas na Tabela 3. O valor negativo de K_u mostra que o eixo de fácil magnetização deveria estar no plano basal. Entretanto, as curvas de magnetização obtidas com campo aplicado na direção [001] mostram que existe uma componente de anisotropia perpendicular ao plano dos filmes que é relevante. A falta de proporcionalidade entre a M_r no plano e fora do plano associada com o valor pequeno e a mudança de sinal de K_{bas} , indica a presença de eixos de fácil magnetização que podem estar paralelos ao eixo *c*, ao eixo *a* ou outros eixos de simetria. Os valores de K_u e K_{bas} estão de acordo com valores encontrados na literatura para sistemas do tipo A₂ e B₂ com distorção tetragonal [11, 40 – 43]. Uma característica essencial de materiais com forte magnetostricção é ter uma grande energia de anisotropia sob pequenas distorções da rede [11]. As amostras estudadas preenchem este requerimento.

Tabela 3 - Dados experimentais magnéticos, em 300K, dos filmes finos de Fe₈₅Ga₁₅ (B-R₁₅, A₁₅ e B₁₅) e Fe₇₀Ga₃₀ (A₃₀ e B-R₃₀).

Amostra	c/a	M_r (%) no plano	M_r (%) fora do plano	Momento magnético (μ_B /átomo)	K_u (10^7 erg/cm ³)	K_{bas} (10^3 erg/cm ³)	Fator de qualidade Q
B-R ₁₅	1,014	86	14	1,46	-1,42	5,06	0,80
A ₁₅	1,021	76	14	2,30	-2,68	-13,90	0,34
B ₁₅	1,016	76	27	2,03	-2,63	73,90	0,70
A ₃₀	1,036	28	5	1,91	-1,87	3,11	0,41
B-R ₃₀	1,022	69	29	1,84	-1,65	-9,19	0,30

Podemos observar na Tabela 3 que a magnetização remanente M_r no plano diminui com o aumento da quantidade de Ga, enquanto existe um aumento em M_r

com o recozimento da amostra. Este aumento também é observado para medidas fora do plano para amostras com 30% de Ga. Para o caso de 15% de Ga, não há uma dependência óbvia de M_r em função das condições de crescimento. Para ambas as composições de Ga, o momento magnético aumenta com a razão c/a . A razão c/a das amostras A₁₅ e B-R₃₀ é próxima, mas o momento magnético é diferente, indicando uma perda de momento magnético com o aumento da composição de Ga. Também é possível observar, nessa tabela, que não existe uma proporção entre a magnetização de remanência no plano e fora do plano. Como um comportamento geral, as amostras apresentam um eixo de fácil magnetização no plano, mas componentes fora do plano também foram observadas, evidenciadas pela existência de M_r fora do plano, resultado que também está de acordo com as evidências experimentais de microscopia por força magnética [13].

Como descrito na seção 2.4, para valores de $Q < 1$, é esperado que a magnetização dos filmes se localize totalmente no plano se a espessura do filme for menor do que duas vezes a largura da parede de domínio [21]. Usando valores da constante de troca do ferro, $A = 1,6 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$ e os valores de K_u encontrados nos nossos experimentos na equação (2-50), encontramos que duas vezes a largura da parede de domínio varia de $15 \text{ nm} < 2\delta_w < 21 \text{ nm}$, valores abaixo da espessura nominal de 36 nm dos filmes finos de FeGa. Nesta condição, espera-se que nossas amostras apresentem um sistema de domínio do tipo listrado, com componentes da magnetização no plano e fora do plano [21], como mostra a Figura 5.7(a). Este comportamento foi observado pelos nossos colaboradores por microscopia de força magnética para amostras semelhantes, Figura 5.7(b) [13].

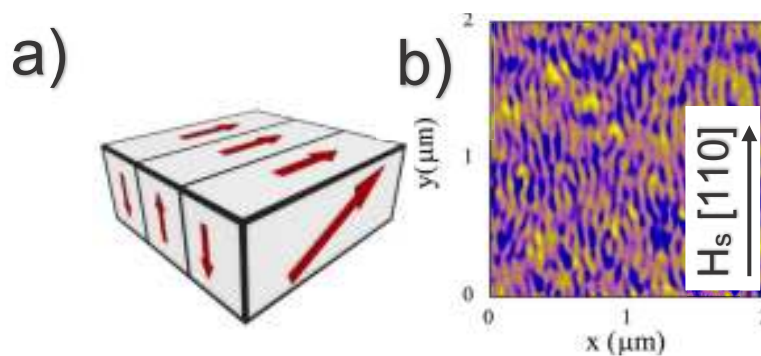


Figura 5.7 – (a) – representação da direção da magnetização no plano e fora do plano. (b) – Imagem de microscopia de força magnética, mostrando os domínios magnéticos de uma amostra de FeGa, com magnetização no plano e fora do plano. Essa amostra tem 29% de Ga, 36 nm de espessura e campo magnético de saturação foi aplicado na direção [110] [13].

Cálculos utilizando a teoria do funcional da densidade foram realizados para estimar teoricamente os parâmetros levantados experimentalmente em uma tentativa de aprofundamento da compreensão dos fenômenos físicos envolvidos neste problema. Supercélulas com 16 átomos, que podem ser vistas nas Figuras 5.8 e 5.9, foram montadas para reproduzir aproximadamente a estequiometria experimental e são as geometrias que apresentam os melhores resultados quando comparadas com os resultados experimentais [44]. Nos cálculos, admitindo dependência em spin e magnetização não colinear, foi utilizado o funcional de correlação-troca na aproximação GGA-PBEsol [45]. O método do tetraedro modificado [46] com uma grade de $10 \times 10 \times 10$ pontos em k na zona de Brillouin foi usado para integração no espaço recíproco. As convergências da energia total e do potencial e campo de Kohn-Sham foram melhores que 1×10^{-6} Ha e 1×10^{-8} Ha respectivamente. Algumas figuras que serão mostradas posteriormente foram feitas usando o software VESTA [47].

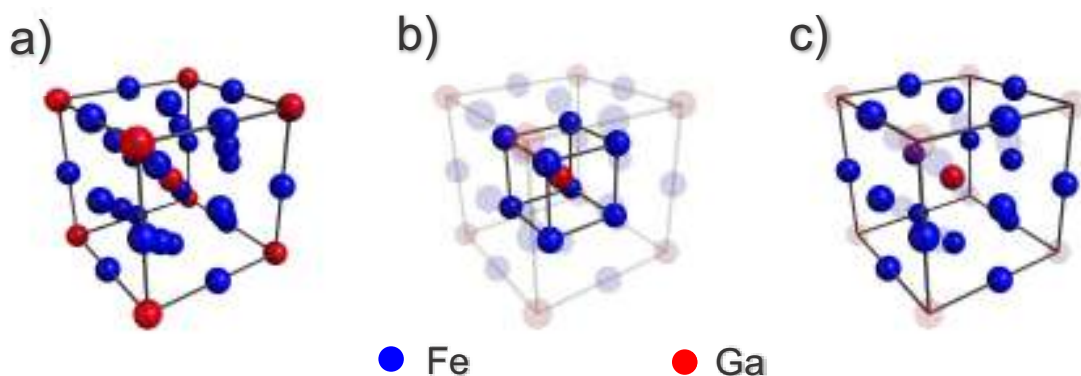


Figura 5.8 – Supercélulas com estequiometria $\text{Fe}_{86}\text{Ga}_{14}$ e razão $c/a = 1,021$. (a) – célula completa mostrando os átomos de Fe (em azul) e Ga (em vermelho); (b) – em destaque estão os átomos de Fe_1 primeiros vizinhos de Ga; (c) – em destaque estão os átomos de Fe_2 segundos vizinhos de Ga.

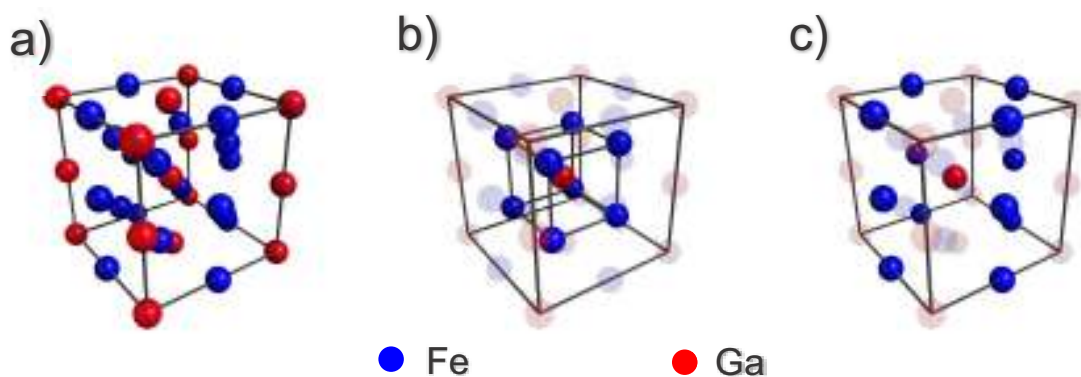


Figura 5.9 – Supercélulas com estequiometria $\text{Fe}_{67}\text{Ga}_{33}$ e razão $c/a = 1,022$. (a) – célula completa mostrando os átomos de Fe (em azul) e Ga (em vermelho); (b) – em destaque estão os átomos de Fe_1 primeiros vizinhos de Ga; (c) – em destaque estão os átomos de Fe_2 segundos vizinhos de Ga.

O momento magnético calculado usando as supercélulas é comparado com os dados experimentais na Figura 5.10 para diferentes volumes da célula unitária, esses volumes foram calculados usando o parâmetro de rede c encontrado por difração de raios-X e os parâmetros a e b do ferro massivo. A tendência geral dos dados experimentais, ou seja, momento magnético aumentando com o volume da célula para cada composição de Ga e diminuindo com o aumento da quantidade de Ga, é observada também nos resultados teóricos.

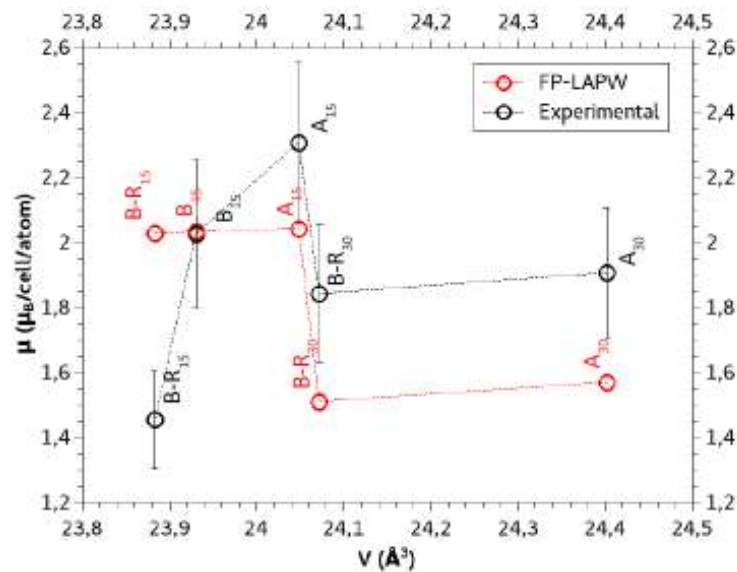


Figura 5.10 - Momento magnético em função do volume da célula. Os subscritos 15 e 30 se referem as amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.

Para o cálculo das energias de anisotropia, mantivemos a magnetização ao longo das direções [100] e [001] e encontramos os valores de energia total das estruturas estudadas, e utilizando as equações (2-47) e (2-49) foi determinado K_u . No caso teórico, não é necessário descontar as energias de anisotropia de forma, pois os cálculos são feitos considerando que o material é infinito, logo, não existe energia de anisotropia de forma associada com a energia total. Os resultados apresentados na Figura 5.11 descrevem bem a tendência experimental, mas os valores obtidos a partir da teoria e dos experimentos são diferentes. Essa diferença em K_u bem como a diferença entre os valores de momento magnético calculado e medido provavelmente estão associadas com a desordem química que pode influenciar os resultados em ambos os casos [48] e que não foi considerada nos cálculos. Nosso tratamento reproduz a configuração mais provável extraída dos dados experimentais [15]. Os

valores teóricos de K_u estão em bom acordo com os valores encontrados por Zhang et al. [44] para ligas de FeGa.

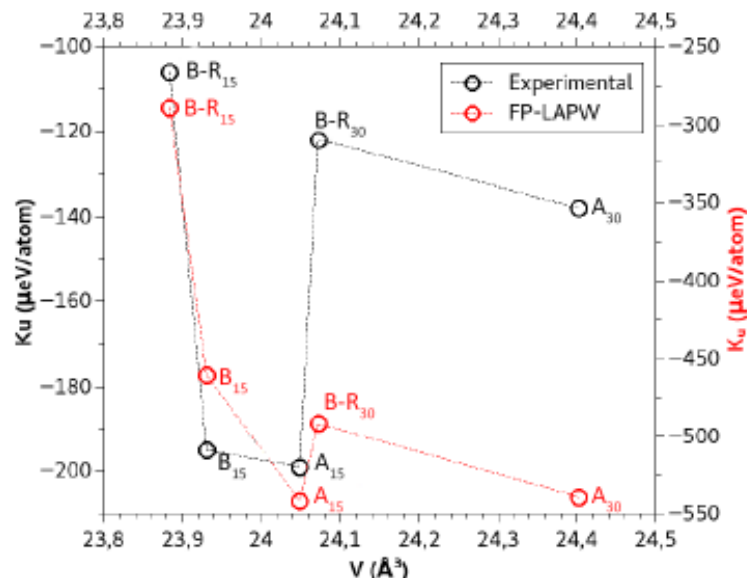


Figura 5.11 - Anisotropia magnética uniaxial em função do volume da célula unitária. Os valores experimentais foram convertidos para unidades de eV/átomo para facilitar a comparação com a literatura. Os subscritos 15 e 30 se referem as amostras com 15% e 30% de Ga respectivamente.

Para compreender melhor os resultados obtidos para a anisotropia e momento magnéticos, foi calculado a densidade de estados total (DOS, do inglês *Density Of States*) e a densidade de estados projetada (PDOS, do inglês *Projected Density Of States*) que estão apresentadas nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14. Para os resultados que serão apresentados adiante, dos cálculos de DOS e das distribuições de momentos magnéticos e do campo de correlação-troca, vale notar a posição dos átomos de Fe, primeiros e segundos vizinhos do Ga, nas supercélulas que foram montadas para esses cálculos.

Na Figura 5.12 é possível observar que as características principais da DOS dependem fortemente da dopagem de Ga e fracamente da razão c/a, na variação de quantidade da Ga estudada. Comparando a DOS do $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ com o Fe tetragonal equivalente na Figura 5.12, é possível observar que as bandas estão deslocadas para energias negativas pela dopagem com Ga e que as bandas minoritárias têm a sua largura de banda diminuída.

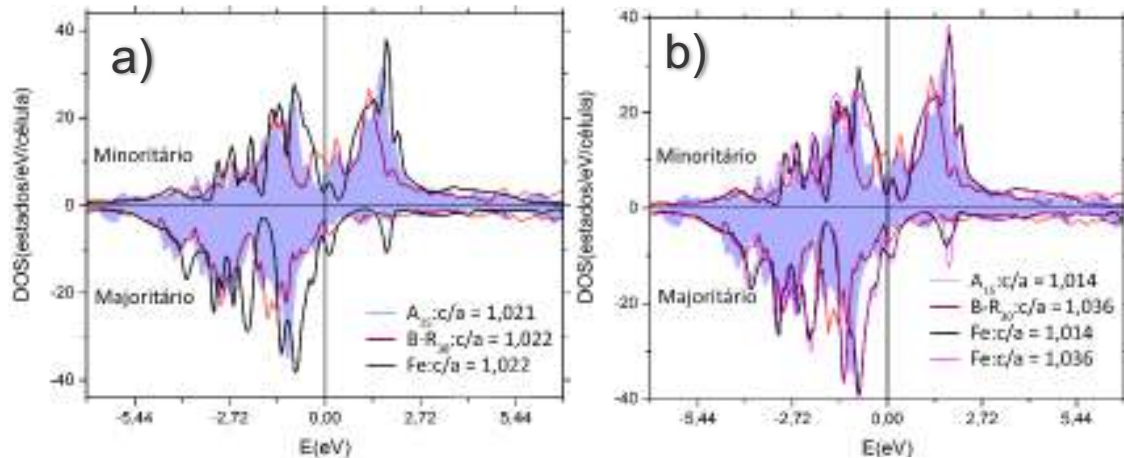


Figura 5.12 - Densidade de estados total para $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ e $\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$ para diferentes razões c/a . Resultados para o Fe com distorção tetragonal na célula também estão apresentados para comparação. Spins majoritários são os valores negativos e minoritários os valores positivos do eixo y.

A PDOS apresentada na Figura 5.13 revela que a DOS é dominada pelos estados 3d do Fe, sendo esses orbitais a contribuição predominante dos átomos de Fe, enquanto que os estados 3d, 4p e 4s são as contribuições predominantes dos átomos de Ga. Os primeiros e segundos vizinhos do Ga, indicados como Fe_1 e Fe_2 , apresentam diferentes contribuições para a DOS. Para os átomos de Ga, os estados de spin minoritários são mais populados, dando origem a um momento magnético invertido, porém pequeno, comparado com o momento dos átomos de Fe. A polarização magnética invertida persiste com o aumento de Ga, porém, continua pequena. Também é possível notar que a diferença entre a população de spins majoritários e minoritários é maior nos estados 4p do Ga. A análise da PDOS apresentada na Figura 5.14 indica que a hibridização entre os estados 4p e 3d do Fe e 4p, 4s e 3d do Ga é responsável pela polarização magnética do Ga.

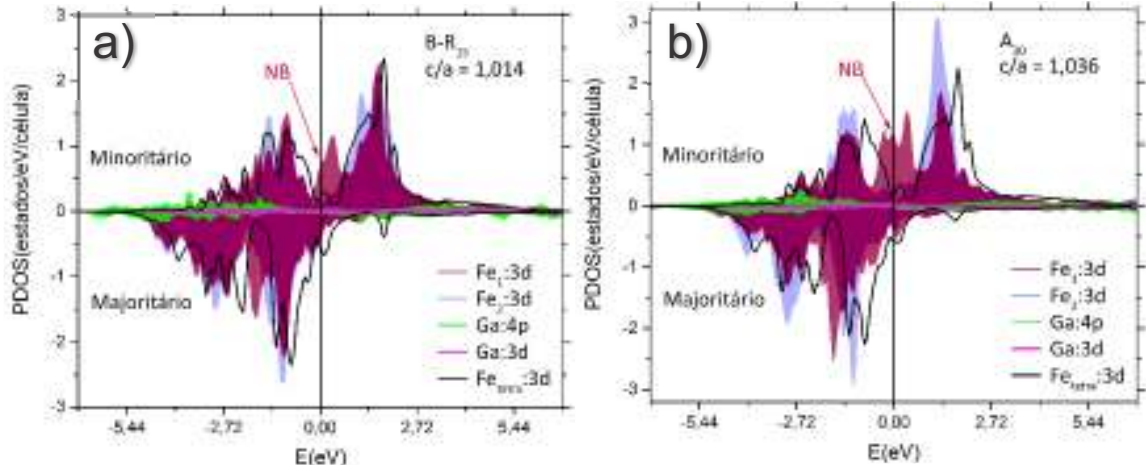


Figura 5.13 - Densidade de estados projetada para Fe₈₅Ga₁₅ (a) e Fe₇₀Ga₃₀ (b). Fe₁ e Fe₂ indicam os átomos de Fe, primeiro e segundo vizinho do Ga. Está apresentado também, para comparação, resultados para o Fe com distorção tetragonal na célula. Spins majoritários são os valores negativos e minoritários os valores positivos do eixo y. NB indica estados não ligantes (non-bonding).

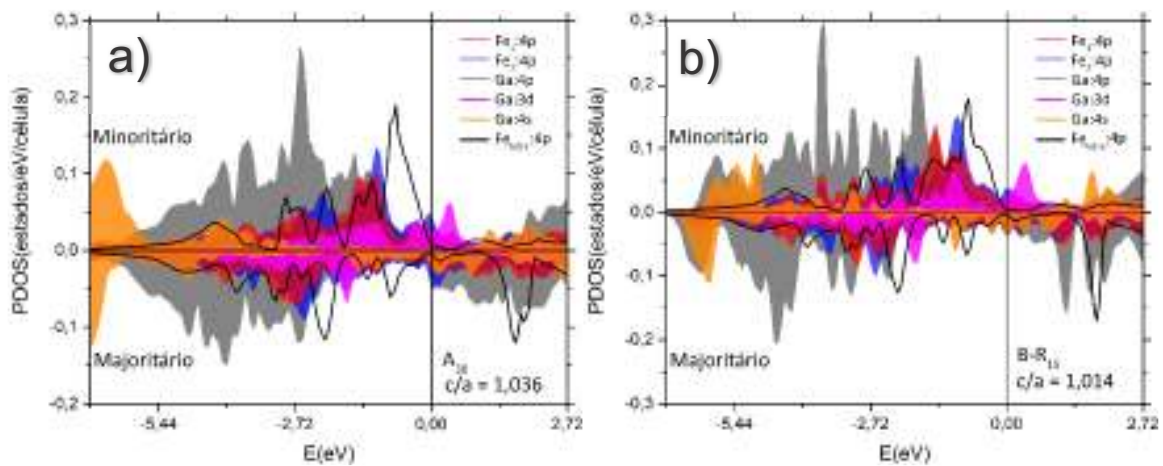


Figura 5.14 - Densidade de estados projetada para Fe₈₅Ga₁₅ (a) e Fe₇₀Ga₃₀ (b). Fe₁ e Fe₂ indicam os átomos de Fe, primeiro e segundo vizinho do Ga. A linha tracejada é o resultado para o Fe com distorção tetragonal na célula. Spins majoritários são os valores negativos e minoritários os valores positivos do eixo y.

De acordo com Zhang et al. [44] e Wang et al. [11] os resultados na Figura 5.13 mostram que a dopagem de Ga produz estados 3d não-ligantes do Fe (indicados como NB, do inglês non-bonding) na sub-banda de spins minoritários, o que é relevante para o acoplamento magnetoelástico no Galfenol [11]. Em comparação com o Fe tetragonal e o Fe₂, os átomos Fe₁ não apresentam uma separação clara entre os estados ligantes e anti-ligantes na sub-banda de spins minoritários, e picos de

densidade de estados podem ser encontrados próximos do nível de Fermi. Estes possuem caráter d_{xz} e d_{yz} . A hibridização entre os estados do Fe e do Ga é mais fraca que entre os estados do Fe. Os estados d_{xz} e d_{yz} , que estão apontando para os primeiros vizinhos, se tornam ligações “pendentes” e deslocam a energia da borda para o centro da banda 3d do Fe [44] [11]. A Figura 5.15 é uma ilustração da situação da interação Fe-Ga na rede e mostra a direção dos orbitais d_{xz} e d_{yz} esperados para Fe e Ga.

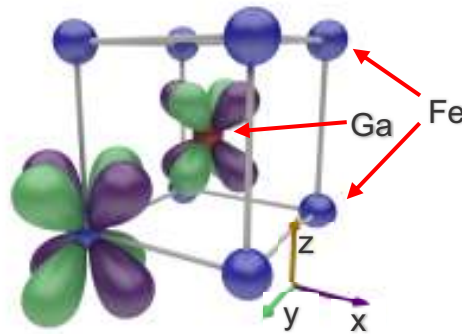


Figura 5.15 – Representação dos orbitais d_{xz} (em roxo) e d_{yz} (em verde) na célula unitária do FeGa. Os átomos de Fe estão representados pelas esferas azuis, e o de Ga pela esfera central vermelha. Essa ilustração não leva em conta a população dos orbitais.

A análise da Figura 5.12 mostra que a polarização de spin P é inversa para o $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ comparado com o Fe tetragonal, em que P é definido como

$$P = 100[(N_{\text{majoritário}} - N_{\text{minoritário}})(N_{\text{majoritário}} + N_{\text{minoritário}})] \quad (5-2)$$

Na equação (5-2), $N_{\text{majoritário}}$ é a densidade de elétrons com spins majoritários no nível de Fermi e $N_{\text{minoritário}}$ a densidade de elétrons com spins minoritários no nível de Fermi. A Figura 5.16 mostra a densidade de estados total do filme fino de FeGa e do Fe tetragonal com distorção tetragonal na região próxima do nível de Fermi, nela podemos observar mais facilmente a polarização inversa do FeGa quando comparado com o Fe tetragonal.

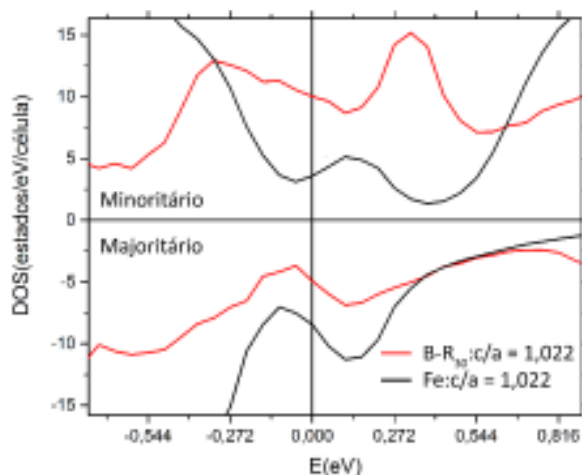


Figura 5.16 – Densidade de estados do Fe com distorção tetragonal e do FeGa, com razão $c/a=1,022$, mostrando a polarização invertida do FeGa em relação ao Fe tetragonal.

No caso de $x=30$, mesmo apresentando menor momento magnético, a polarização de spin no nível de Fermi é mais alta que para amostras dopadas com $x=15$. Enquanto para $x=15$ os valores de P aumentam com o aumento da razão c/a , para $x=30$ o comportamento inverso é observado, como ilustra a Figura 5.17.

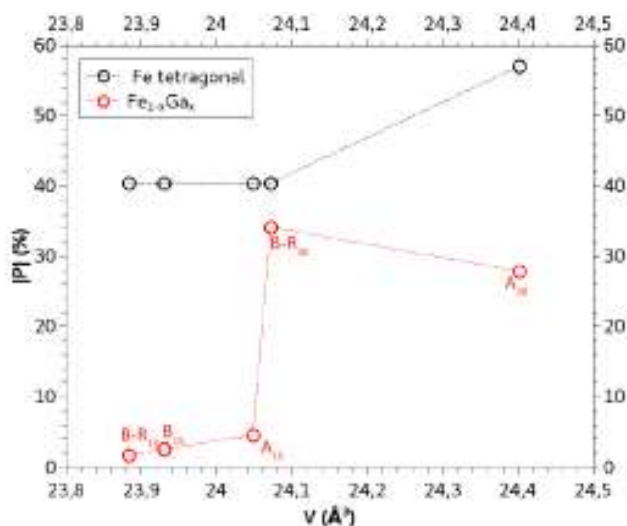


Figura 5.17 – Polarização do $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ e do Fe tetragonal em função da estequiometria e das condições de crescimento.

Os estados hibridizados 4p do Fe e 4p e 3d do Ga e a ocupação dos estados 4p do Ga são determinantes para a magnitude do momento magnético, enquanto contribuem com os estados 3d do Fe para a polarização de spin no nível de Fermi

para o $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$. Esses resultados corroboram a observação de baixas variações de magnetorresistência túnel em junções túnel magnéticas [14] de $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ devido à polarização de spin invertida no nível de Fermi dos eletrodos ferromagnéticos tanto para configurações de magnetização paralela quanto antiparalela.

As Figuras 5.19 e 5.21 mostram as isosuperfícies da distribuição de momentos magnéticos e do campo vetorial magnético de correlação-troca, respectivamente, para os casos $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ com $c/a=1,021$ e $\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$ com $c/a=1,022$, que são comparáveis com as amostras A_{15} ($c/a=1,021$) e $B\text{-}R_{30}$ ($c/a=1,022$). Como resultados qualitativos dependem apenas da composição de Ga, escolhemos mostrar os cálculos para razões c/a similares. Cálculos para o Fe tetragonal também foram realizados, e serão mostrados para comparação nas Figuras 5.18 e 5.20. A Figura 5.18 mostra que os eixos de anisotropia do Fe tetragonal estão localizados nas direções $\langle 100 \rangle$.

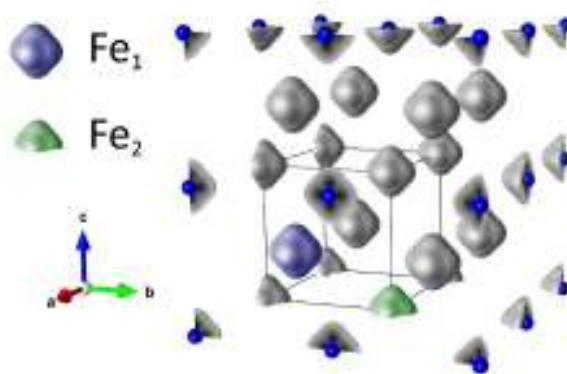


Figura 5.18 – Isosuperfícies da distribuição de momento magnético para o Fe tetragonal (isosuperfície = $0,3 \mu_B$). Figura feita com o software VESTA [47].

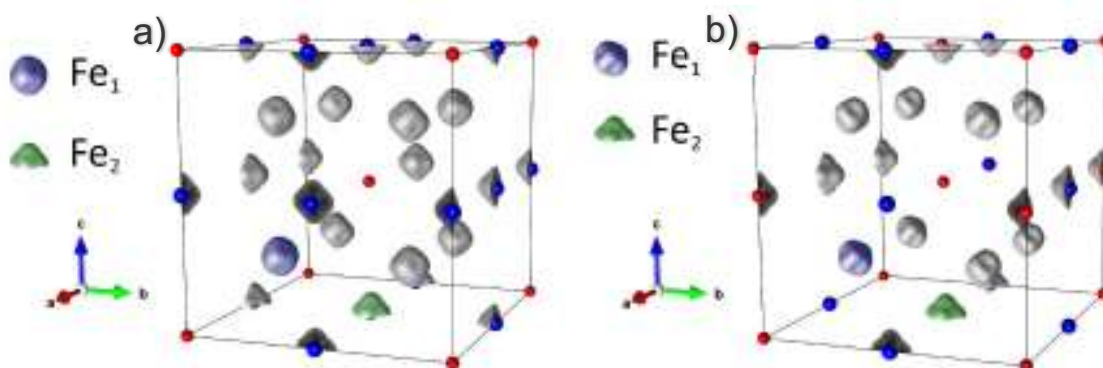


Figura 5.19 – Isosuperfícies da distribuição de momento magnético para o (a) $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ ($c/a = 1,021$) e (b) $\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$ ($c/a = 1,022$) (isosuperfície = $0,3 \mu_B$). Figura feita com o software VESTA [47].

Comparando o FeGa (Figura 5.19) com o Fe tetragonal (Figura 5.18), observa-se que a distribuição de momentos magnéticos é alterada, em especial no entorno dos

átomos de ferro primeiros vizinhos do Ga, indicados como Fe₁. Essa mudança é acentuada para estruturas com 30% de Ga e reflete-se no comportamento magnético anisotrópico deste material.

Os campos vetoriais magnéticos de correlação-troca apresentados nas Figura 5.21, facilitam a observação dos eixos magnéticos estáveis. Em um cálculo relativístico não-colinear, a direção do campo de correlação-troca é ao longo da direção da densidade de spin local [44] como mostra a equação abaixo:

$$\vec{B}_{xc}(\vec{r}) = \hat{S}(\vec{r})B_{LSDA}(\rho(\vec{r}), \vec{S}(\vec{r})) \quad (5-3)$$

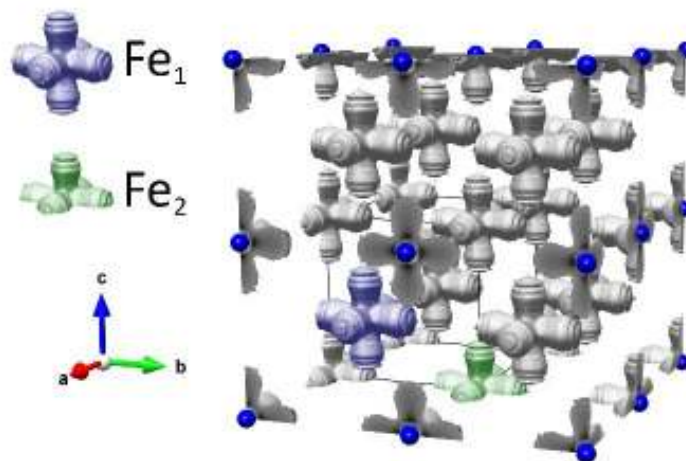


Figura 5.20 – Distribuições do campo magnético de correlação-troca para o Fe tetragonal (isosuperfície = 0,045 unidades de campo atômico). Figura feita com o software VESTA [47].

A estrutura Fe₈₅Ga₁₅, Figura 5.21 (a), apresenta os eixos de fácil magnetização em uma situação mista, que inclui os eixos tetragonais originais (massivo) do Fe, como os mostrados na Figura 5.20, e eixos deformados dos átomos de Fe primeiros vizinhos do Ga. Eixos diagonais de magnetização se tornam mais prováveis com a inserção do Ga. No caso do Fe₇₀Ga₃₀, Figura 5.21 (b), as mesmas observações podem ser feitas, porém, a anisotropia é fortemente diminuída devido à simetria dos eixos de magnetização.

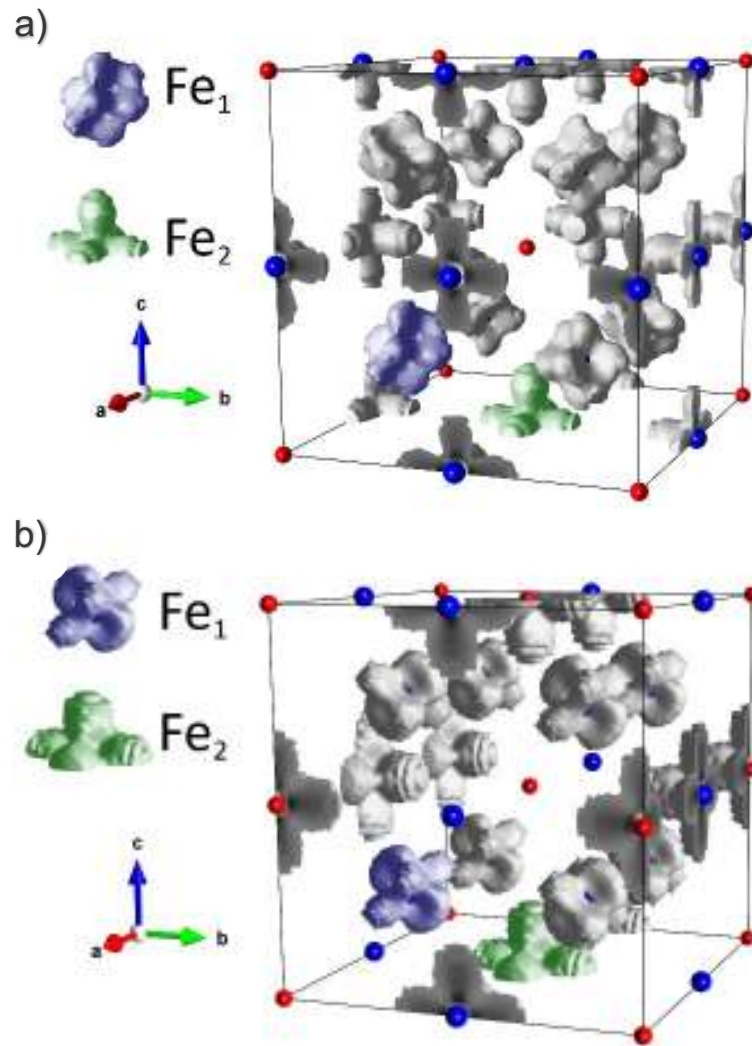


Figura 5.21 - Distribuições do campo magnético de correlação-troca para o (a) $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ ($c/a = 1,021$) e (b) $\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$ ($c/a = 1,022$) (isosuperfície = 0,045 unidades de campo atômico). Figura feita com o software VESTA [47].

É interessante notar que a dopagem de Ga cria eixos de fácil magnetização no entorno da direção $[111]$ que são mais evidentes para $x = 30$. Os eixos fáceis apresentam duas formas distintas nos planos (111) : uma forma mais simétrica e arredondada e uma forma de “X” com um caráter anisotrópico mais forte. Do ponto de vista experimental, isto significa que pequenas mudanças no ângulo do campo aplicado para qualquer direção do cristal, podem resultar em mudanças significativas nos ciclos de histerese, o que poderia explicar os valores de K_{bas} encontrados na Tabela 3. A distribuição de momento magnético induzido pela composição de Ga também dá suporte aos resultados de microscopia de força magnética que mostram componentes de magnetização dentro e fora do plano dos filmes, visto que planos de

fácil magnetização são criados na família de orientações $\langle 111 \rangle$ (veja Figura 5.21-a e b). Um outro possível efeito desses eixos fáceis induzidos pela dopagem de Ga é mostrado na Figura 5.22a, que mostra a energia de anisotropia planar em função do ângulo, em que θ é o ângulo formado entre a direção do campo magnético aplicado e a direção $[110]$ da amostra. A Figura 5.22b mostra o ciclo de histerese da amostra B-R₁₅ para diferentes ângulos do campo magnético aplicado em relação à direção $[110]$. Pode-se notar, na Figura 5.22a, um patamar entre 0° e 10° e entre 50° e 60° que podem ter sido causados pela possibilidade de o campo magnético estar alinhado com um dos novos eixos ou ainda dentro da projeção de planos de anisotropia induzidos pela inserção do Ga.

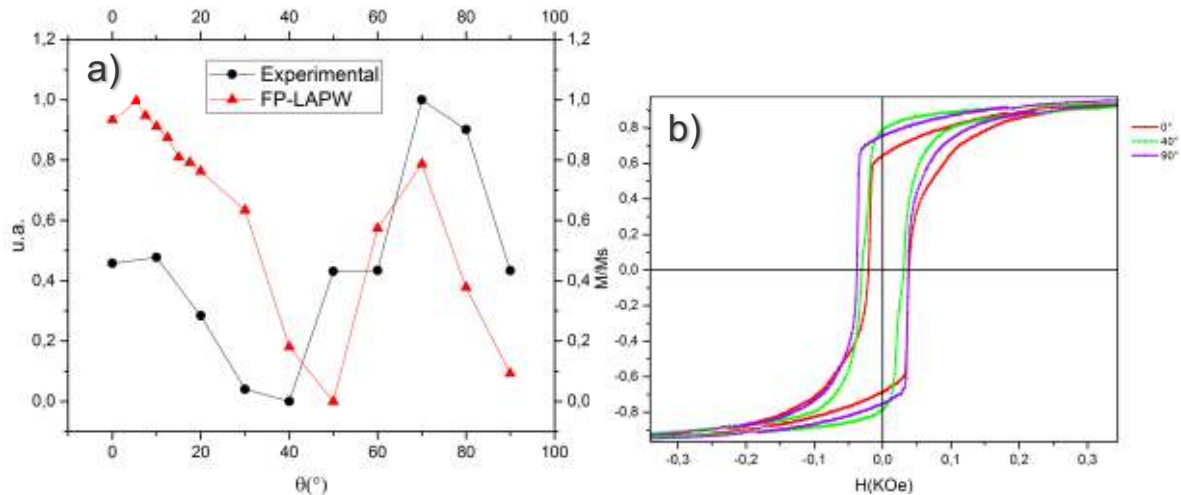


Figura 5.22 - Energia de anisotropia no plano do filme em função do ângulo entre a direção do campo magnético e a direção $[110]$. Os resultados experimentais foram obtidos com a amostra B-R₁₅ ($c/a = 1,014$) e os resultados teóricos foram calculados para a mesma porção de Ga e razão c/a .

Alguns ângulos de interesse foram traçados em cima da imagem, vista na direção $[001]$, obtida para o campo vetorial magnético de correlação-troca para o $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ e estão apresentados na Figura 5.23. Na região em destaque, na Figura 5.23 (b), observa-se que no entorno de 0° , a variação do campo de correlação-troca nos átomos Fe_{1a} e Fe_{1b} é suave quando comparada com os átomos Fe_2 . Isso implica que a variação da distribuição de momentos também é suave, e pode explicar o patamar entre 0° e 10° observado na Figura 5.22. No caso do segundo patamar na Figura 5.22, a explicação pode estar na variação suave da distribuição de momentos em todos os

átomos de Fe, quando comparada com a variação no entorno de 0° e 90° nos átomos de Fe_2 .

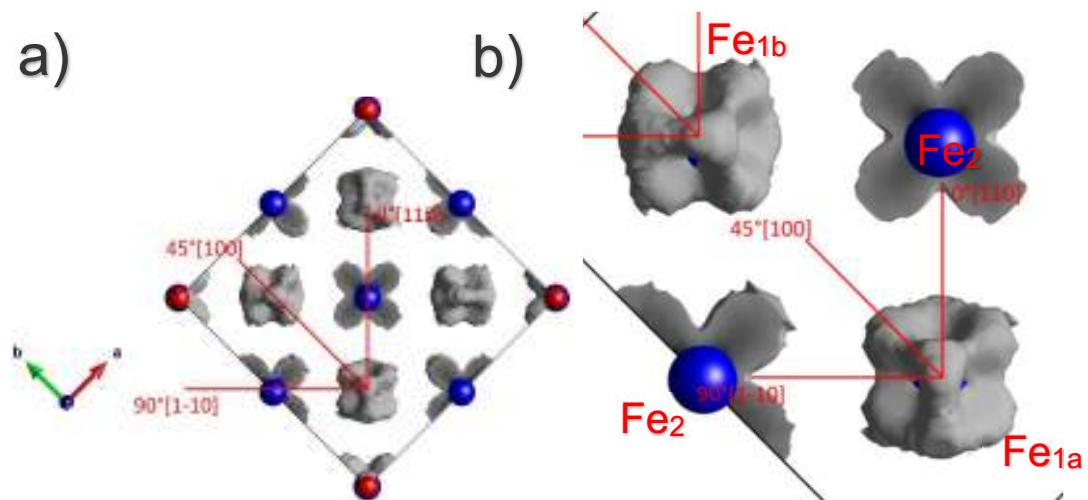


Figura 5.23 - Campo vetorial magnético de correlação-troca visto da direção $[001]$ para o $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$. A direção $[110]$ foi usada como referência para as medidas de energia de anisotropia no plano em função do ângulo apresentadas na Figura 5.22.

Em resumo, embora os valores absolutos encontrados nos resultados teóricos apresentados neste capítulo não sejam totalmente comparáveis com o experimento, as distribuições de momento magnético e campo de correlação-troca estão em bom acordo físico e explicam bem a fenomenologia dos resultados experimentais.

6 CONCLUSÃO

As medidas magnéticas de $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ e $\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$ de filmes finos epitaxiais em substratos de $\text{ZnSe/GaAs}(001)$ indicam mudanças no momento magnético e na anisotropia magnetocristalina em função da dopagem de Ga e da razão c/a. Os cálculos da teoria do funcional de densidade reproduziram as tendências e variações dos resultados experimentais principalmente pelas mudanças na contribuição magnética dos primeiros vizinhos do Ga. Eles apresentam menor momento magnético que os segundos vizinhos dos átomos de Ga e maiores distorções no campo local de correlação-troca resultado da modificação da anisotropia magnetocristalina. Este efeito é realçado com o aumento de Ga, de $x = 15$ para $x = 30$. Os cálculos também mostram que mesmo tendo menor momento magnético, as amostras com $x = 30$ tem uma polarização de spin no nível de Fermi maior que as amostras com $x = 15$. Este resultado é particularmente importante para a área de spintrônica, permitindo por exemplo, o entendimento da baixa magnetorresistência túnel observada em junções túnel magnéticas em $\text{Fe/MgO/Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$. Essencialmente, ambas as variações do momento magnético e a mudança da anisotropia magnetocristalina, têm a mesma origem na distribuição do momento magnético no entorno dos primeiros vizinhos do Ga o que decorre devido à formação de estados não-ligantes do Fe e a hibridização dos estados 4p, 4s e 3d do Ga com os estados 4p e 3d do Fe. Nossos resultados implicam o fato de que o comportamento magnético anisotrópico destas ligas é um fenômeno intrinsecamente eletrônico e, portanto, corroboram o entendimento de que o máximo de magnetostricção observado nas ligas $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ é também originado de suas propriedades eletrônicas.

Para um melhor entendimento dos resultados apresentados neste trabalho, bem como possíveis novos resultados, pode-se realizar este estudo em função de diferentes parâmetros, tais como; amostras com uma maior gama de estequiometrias, o que permitirá controlar a distorção tetragonal na célula unitária do FeGa; diferentes temperaturas de substrato e possíveis recozimentos, que podem trazer informações sobre cristalinidade e relaxação de rede, e podem ser usados como parâmetros para os estudos de anisotropia magnética e coeficientes de polarização de spin destes filmes; filmes com uma mesma estequiometria, mas

variando-se a espessura com o objetivo de diferenciar e determinar as componentes de anisotropia provenientes de volume ou superfície e interface; diferentes substratos podem eventualmente serem utilizados na tentativa de controle das tensões naturais de epitaxia e estudo de suas influências nas propriedades anisotrópicas dos filmes de FeGa.

7 REFERÊNCIAS

1. ATULASIMHA, J.; FLATAU, A. B. A review of magnetostrictive iron–gallium alloys. **Smart Mater. Struct.**, 20, 2011. 043001.
2. CLARK, A. E. et al. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys. **J. Appl. Phys.**, 93, 2003. 8621.
3. DUNLAP, R. A.; MCGRAW, J. D.; FARRELL, S. P. A Mössbauer effect study of structural ordering in rapidly quenched Fe–Ga alloys. **J. Magn. Magn. Mater.**, 305, 2006. 315–320.
4. CAO, H. et al. Role of Nanoscale Precipitates on the Enhanced Magnetostriction of Heat-Treated Galfenol (Fe_{1-x}Ga_x) Alloys. **Phys. Rev. Lett.**, 102, 2009. 127201.
5. DU, Y. et al. Relation between Ga ordering and magnetostriction of Fe-Ga alloys studied by x-ray diffuse scattering. **Phys. Rev. B**, 81, 2010. 054432.
6. CULLEN, J.; ZHAO, P.; WUTTIG, M. Anisotropy of crystalline ferromagnets with defects. **J. Appl. Phys.**, 101, 2007. 123922.
7. HE, Y. et al. Giant heterogeneous magnetostriction in Fe–Ga alloys: Effect of trace element doping. **Acta Mater.**, 109, 2016. 177-186.
8. TAHERI, P. et al. Structure, magnetism, and magnetostrictive properties of mechanically alloyed Fe₈₁Ga₁₉. **J. Alloys Compd.**, 661, 2016. 306-311.
9. YAO, Z. et al. Influences of rare earth element Ce-doping and melt-spinning on microstructure and magnetostriction of Fe₈₃Ga₁₇ alloy. **J. Alloys Compd.**, 637, 2015. 431-435.
10. MENG, C.; JIANG, C. Magnetostriction of a Fe₈₃Ga₁₇ single crystal slightly doped with Tb. **Scr. Mater.**, 114, 2016. 9-12.
11. WANG, H. et al. Understanding strong magnetostriction in Fe_{100-x}Ga_x alloys. **Sci. Rep.**, v. 3, p. 3521, 2013.

12. BARRETT, C. S.; SPOONER, F. J. Lattice Constants of Gallium at 297° K. **Nature**, 207, 1965. 1382.
13. BARTUREN, M. et al. Crossover to striped magnetic domains in $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ magnetostrictive thin films. **Appl. Phys. Lett.**, 101, 2012. 092404.
14. GOBAUT, B. et al. Magnetoresistance of galphenol-based magnetic tunnel junction. **AIP Advances**, v. 5, p. 127128, 2015.
15. EDDRIEF, M. et al. Metastable tetragonal structure of $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ epitaxial thin films on $\text{ZnSe/GaAs}(001)$ substrate. **Phys. Rev. B**, 84, 2011. 161410.
16. KITTEL, C. Physical Theory of Ferromagnetic Domains. **Rev. Mod. Phys**, 21, 1949. 541-583.
17. WEISS, P. Hypothesis of molecular field and ferromagnetic properties. **J. phys.**, 6, 1907. 661-690.
18. HEISENBERG, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. **Z. f. Phys.**, 49, 1928. 619-636.
19. MORRISH, A. H. **The Physical Principles of Magnetism**. Nova Jersey: IEEE Press, 2001.
20. BOZORTH, R. M. **Ferromagnetism**. Nova Jersey: Wiley-IEEE Press, 1993.
21. COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
22. O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**. Nova Jersey: Wiley-Interscience, 1999.
23. GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e ressonância magnética em sólidos**. Rio de Janeiro: CBPF, 2009.
24. BROEDER, F. J. A. D.; HORING, W.; BLOEMEN, P. J. H. Magnetic anisotropy of multilayers. **JMMM**, 93, 1991. 562.

25. WARNICKE, P. et al. Magnetic anisotropy of tetragonal FeCo/Pt(001) superlattices. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 19, p. 226218, 2007.
26. XING, Q. et al. Experimental exploration of the origin of magnetostriction in single crystalline iron. **Appl. Phys. Lett.**, 97, 2010. 072508.
27. WU, R.; FREEMAN, A. J. Spin-orbit induced magnetic phenomena in bulk metals and their surfaces and interfaces. **J. Magn. Magn. Mater.**, 200, 1999. 498.
28. WU, R.; YANG, Z.; HONG, J. First-principles determination of magnetic properties, 15, 2003. S587-S598.
29. GUILLAUD, C. **Ferromagnetics of binary alloys of Mn**. Thesis. Strasbourg. 1943.
30. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, 136, 1964. B864.
31. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, 140, 1965. A1133.
32. COTTENIER, S. **Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction**. 2^a. ed. [S.l.]: [s.n.], 2013. ISBN ISBN 978-90-807215-1-7. Disponivel em: <http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks>.
33. HAMANN, D. R. Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, 42, 1979. 662.
34. WIMMER, E. et al. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule. **Phys. Rev. B**, 24, 1981. 864.
35. **The Elk FP-LAPW Code**. Disponivel em: <<http://elk.sourceforge.net/>>. Acesso em: 07 jun. 2016.
36. **Institut des NanoSciences de Paris**. Disponivel em: <<http://www.insp.jussieu.fr/-Croissance-et-proprietes-de-.html?lang=en>>. Acesso em: 30 maio 2016.

37. ETGENS, V. H. et al. The use of thickness graded samples to investigate the elastic to plastic relaxation in ZnSe/GaAs(001). **Appl. Phys. Lett.**, 75, 1999. 2108.
38. EDDRIEF, M. et al. Interface bonding of a ferromagnetic/semiconductor junction: A photoemission study of Fe/ZnSe(001). **Phys. Rev. B**, 73, 2006. 115315.
39. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. New York: Wiley-Interscience, 1974.
40. GUO, G. Y.; ROBERTS, D. J.; GEHRING, G. A. First-principles investigations of the magnetocrystalline anisotropy in strained fcc Co. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 14466, 1999.
41. BURKERT, T. et al. Calculation of uniaxial magnetic anisotropy energy of tetragonal and trigonal Fe, Co, and Ni. **Phys. Rev. B**, v. 69, p. 104426, 2004.
42. OOMIYA, H. et al. Tetragonally distorted structure and uniaxial magnetic anisotropy of Fe_{100-x}Cox/Th/MgO epitaxial films. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 48, p. 475003, 2015.
43. WARNICKE, P. et al. Magnetic anisotropy of tetragonal FeCo/Pt(001) superlattices. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 19, p. 226218, 2007.
44. ZHANG, Y. N.; CAO, J. X.; WU, R. Q. Rigid band model for prediction of magnetostriction of iron-gallium alloys. **Appl. Phys. Lett.**, v. 96, p. 062508, 2010.
45. PERDEW, J. P. et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. **Phys. Rev. Lett.**, v. 102, p. 039902, 2009.
46. BLÖCHL, P. E.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 49, p. 16223, 1994.
47. MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 44, p. 1272-1276, 2011.
48. NEISE, C. et al. The effect of chemical disorder on the magnetic anisotropy of strained Fe–Co films. **Phys. Status Solidi B**, v. 248, p. 2398-2403, 2011.

49. BOHR, N. On the Constitution of Atoms and Molecules. **Philos. Mag.**, 26, 1913. 1-25.
50. NÉEL, L. Influence of fluctuations of molecular field on magnetic properties of bodies. **Ann. Physique**, 17, 1932. 5-105.
51. LANGEVIN, P. Magnetism and electron theory. **Ann. chim. phys.**, 5, 1905. 70-127.
52. GUIMARÃES, A. P. **Introdução ao nanomagnetismo**. Rio de Janeiro: CBPF, 2006.
53. SOLANKIA, V. et al. Room temperature superparamagnetism in rutile TiO₂ quantum dots produced via ECR sputtering. **Nucl. Instr. Meth. B**, 365, 2015. 82-85.
54. KOSHY, O.; KHADARB, M. A. Superparamagnetism in undoped ZnO nanorods. **Appl. Surf. Sci.**, 346, 2015. 528-533.
55. BHAGWAT, S.; THAMANKAR, R.; SCHUMANN, F. O. Evidence for superparamagnetism in ultrathin Fe and Fe_xMn_{1-x} films on Cu(1 0 0). **J. Magn. Magn. Mater.**, 290-291, 2005. 216-218.
56. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. Nova Jersey: Wiley-Interscience, 2008.
57. SUN, D. et al. Development and Application of Ultrasonic Surgical Instruments. **IEEE Trans. Biomed. Eng.**, 44, 1997. 462-467.
58. WILLIAMS, H. J.; BOZORTH, R. M.; SHOCKLEY, W. Magnetic Domain Patterns on Single Crystals of Silicon Iron. **Phys. Rev.**, 75, 1949. 155.